STRUKTUR DER MATERIE

III

J. FRANCK UND P. JORDAN

ANREGUNG VON QUANTENSPRÜNGEN DURCH STÖSSE

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

CONCORDIA UNIVERSITY
QC173.F7 C001 V
ANREGUNG VON QUANTENSPRUNGEN DURCH
3 4211 000089096

STRUKTUR DER MATERIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEGEBEN VON
M. BORN-GÖTTINGEN UND J. FRANCK-GÖTTINGEN

III

ANREGUNG VON QUANTENSPRÜNGEN DURCH STÖSSE

VON

DR. J. FRANCK UND DR. P. JORDAN
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN
ASSISTENT AM PHYSIKALISCHEN INSTITUT GÖTTINGEN

MIT 51 ABBILDUNGEN

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1926

KLINCK MEMORIAL LIBRARY
Concordia Teachers College
River Forest, Illinois

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1926 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

54363
G

MEINEM VATER
GEWIDMET

J. FRANCK

Vorwort.

Der Plan, ein Buch über Anregung von Quantensprüngen durch Stöße zu schreiben, entstand einmal aus der Notwendigkeit, im Rahmen der Sammlung „Struktur der Materie" auch dieses Kapitel vertreten zu sehen, andererseits aus dem Wunsche, zu einer Übersicht zu kommen, an welchen Stellen auf diesem Gebiete gesicherte Ergebnisse vorliegen, und an welchen der weiteren experimentellen und theoretischen Forschung das Feld überlassen bleiben muß. Dort, wo das erste der Fall ist, wurde Vollständigkeit angestrebt, wenn auch öfter Resultate fremder und auch eigener Arbeiten anders oder kritischer gedeutet werden, als es in der Originalarbeit geschah. Die vielen Einzelergebnisse zahlreicher Untersuchungen liefern zusammengefaßt einen sicheren Beweis für die Grundvorstellungen der Bohrschen Theorie, in der sie zugleich ihre allgemeine Deutung finden. Der einfache und tiefe Gedanke der endlichen Energiestufen zwischen diskreten Zuständen der Atome und Moleküle in Verbindung mit Energiesatz und $h\nu$-Beziehung vermögen es in erstaunlichem Maße, alle Beobachtungen über die durch Zusammenstöße an Atomen auslösbaren Elementarprozesse wiederzugeben. Über die wichtige Frage nach den Wahrscheinlichkeiten der Quantenübergänge liegt nur spärliches Material vor; aber soweit es bisher ersichtlich ist, erweist sich auch hier das Bohrsche Korrespondenzprinzip als zuverlässiger Führer.

Auch die Anregung von Quantensprüngen an Molekülen sind von diesen großen Gesetzmäßigkeiten beherrscht. Jedoch sind gerade hier so viele Möglichkeiten für verschiedene Prozesse vorhanden, daß es nicht wundernimmt, daß eine sichere Kenntnis über die Elementarvorgänge nur in wenigen Fällen vorliegt. Die Tatsache, daß manche hierbei früher aufgestellte Arbeitshypothesen (sowohl fremde als eigene) sich z. T. als nicht mit den Tatsachen vereinbar erwiesen, hat uns nicht davon zurückgehalten, neue an ihre Stelle zu setzen, die ein einheitliches Bild zu gewähren scheinen. Auch jetzt aufgegebene Hypothesen haben dem Fortschritt gedient, indem sie zu weiteren Untersuchungen anregten. Mindestens dieses Ziel erstreben auch die neuen Auffassungen; ob sie darüber hinaus sich bewähren, muß der Zukunft überlassen bleiben.

In noch höherem Maße besteht die Unsicherheit bei der experimentellen Erforschung und der theoretischen Beurteilung der Elementarakte der chemischen Reaktionen. Wenn wir trotzdem am Schluß des Buches einige kurze Betrachtungen über dieses Grenzgebiet angeschlossen haben, so geschah es lediglich zur Erläuterung der Notwendigkeit und Möglichkeit, auch hier die Gesichtspunkte anzuwenden, die sich bei der Untersuchung weniger verwickelter Vorgänge bewährten.

Andererseits wird der Gegenstand des Buches dadurch begrenzt, daß wir stets nur die an der äußersten Oberfläche der Atome oder Moleküle verlaufenden Elementarakte betrachten, deren Spuren sich spektroskopisch im optischen Gebiet und im Ultraviolett finden. Wir haben diese Begrenzung so eng gezogen, daß auch auf die Versuche, durch Elektronenstoßmethoden den Übergang vom Ultraviolett zu Röntgenstrahlen herzustellen, nicht eingegangen ist. Denn nach eingehender Prüfung der Literatur schien es uns, daß z. Zt. nur wenige der recht zahlreichen hier gewonnenen Ergebnisse als zuverlässig angesehen werden können. Die experimentellen Schwierigkeiten, sekundäre Effekte auszuschließen, sind hier besonders groß. Bei der theoretischen Deutung der gefundenen kritischen Spannungen ist oft mit einem reichlich starken Optimismus verfahren worden — u. a. auch in Bezug auf die Hoffnung, in verschiedensten *festen* Verbindungen eines Elementes bis auf wenige Volt genau die kritischen Potentiale *einzelner Atome* dieses Elementes zu finden. Vielleicht wird es jedoch bei einer etwaigen späteren Auflage des Buches möglich sein, seine Grenzen hier etwas zu erweitern.

Wir haben noch zu bemerken, daß aus der Literatur der allerletzten Monate nur noch einige, besonders wichtige Arbeiten berücksichtigt werden konnten, und zweitens, daß einige Kapitel des Buches auf Wunsch der Herausgeber des Handbuchs der Physik von Scheel und Geiger auch in dieses aufgenommen sind.

Herrn Dr. Fesefeld und Herrn Dr. Kuhn möchten wir auch an dieser Stelle danken für ihre Mitarbeit bei der Korrektur. Der Verlagsbuchhandlung haben wir zu danken für die bereitwillige und sorgfältige Durchführung unserer Wünsche, auch in Bezug auf Druck und Ausstattung des Buches.

Göttingen, im Juni 1926.

J. Franck. P. Jordan.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Erstes Kapitel.

Kinetik sehr langsamer Elektronen in Gasen und Dämpfen . 14

§ 1. Die freie Weglänge von Elektronen in Gasen und Dämpfen . . 15
§ 2. Bemerkungen zur Quantentheorie des Wirkungsquerschnitts . . 28
§ 3. Zusammenstöße sehr langsamer Elektronen mit Atomen und Molekülen 33
§ 4. Theorie von Hertz über die Bewegung langsamer Elektronen in Gasen ohne Elektronenaffinität 44

Zweites Kapitel.

Methoden zur Bestimmung kritischer Potentiale durch Elektronenstoß 51

§ 1. Allgemeine Vorbemerkungen 51
§ 2. Messung von Anregungsspannungen und der Ionisierungsspannung durch Untersuchung des primären Elektronenstroms 63
§ 3. Untersuchung des ausgelösten Sekundärstroms 81
§ 4. Unterscheidung von Anregung und Ionisierung 89
§ 5. Spektroskopische Beobachtung 93
§ 6. Untersuchung der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen . . . 102

Drittes Kapitel.

Kritische Potentiale und Spektralterme von Atomen 106

§ 1. Übersicht der Gesetzmäßigkeiten der Atomspektren 106
§ 2. Wasserstoff 115
§ 3. Helium 117
§ 4. Erste Spalte des periodischen Systems 123
§ 5. Zweite Spalte des periodischen Systems 134
§ 6. Dritte Spalte des periodischen Systems 143
§ 7. Ionen mit ein bis drei Valenzelektronen 146
§ 8. Kohlenstoffgruppe 149
§ 9. Atome der Stickstoffgruppe 152
§ 10. Atome der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te, Po) 154
§ 11. Halogene 155
§ 12. Schwere Edelgase 157
§ 13. Komplexe Spektren 164

Seite

Viertes Kapitel.

Ausbeute an Quantensprüngen bei Elektronenstößen 168

§ 1. Wahrscheinlichkeit der Anregung 168
§ 2. Wahrscheinlichkeit der Ionisierung 183

Fünftes Kapitel.

Umsatz von kinetischer Energie und Wärmeenergie atomarer Gebilde in Anregungsenergie 187

§ 1. Stoß positiver Ionen 188
§ 2. Temperaturanregung und Temperaturionisation 191

Sechstes Kapitel.

Umsatz von Anregungsenergie 199

§ 1. Natürliche Lebensdauer 199
§ 2. Theoretisches über Stöße zweiter Art 210
§ 3. Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und Atomen 213
§ 4. Stöße zweiter Art zwischen Atomen und Molekülen 216
§ 5. Begrenzung der Lebensdauer metastabiler Zustände durch Stöße 232
§ 6. Depolarisation von Fluoreszenzlicht durch Stöße 240
§ 7. Theoretische Bemerkungen zur Übergangswahrscheinlichkeit bei Atomstößen 244

Siebentes Kapitel.

Kritische Potentiale von Molekülen 247

§ 1. Allgemeine Vorbemerkungen 247
§ 2. Wasserstoff 256
§ 3. Stickstoff 267
§ 4. Sauerstoff 273
§ 5. Halogene 275
§ 6. Heteropolare Moleküle 278

Achtes Kapitel.

Verknüpfung von Quantensprüngen mit chemischen Reaktionen 287

§ 1. Bemerkungen zur Photochemie 288
§ 2. Anregung von Lichtemission und Ionisation durch chemische Prozesse 295
§ 3. Molekülbildung durch Stöße 300
Namenverzeichnis 305
Sachverzeichnis 312

Einleitung.

Die Gesetze, welche die Atome und Elektronen und ihre Wechselwirkung beherrschen, sind wesentlich verschieden von denen der Mechanik und Elektrodynamik makroskopischer Dimensionen. Die experimentelle Untersuchung der wechselseitigen *Zusammenstöße* unter Elektronen, Atomen und Molekülen ermöglicht uns, in diese *Mechanik der Atome* einzudringen. Die theoretischen Erkenntnisse, die auf diesem Gebiete erreicht worden sind, und die wir zum wesentlichen Teile BOHRS an die Entdeckungen von LENARD und RUTHERFORD sowie von PLANCK anschließenden Arbeiten verdanken, werden unter dem Namen der *Quantentheorie des Atombaus* zusammengefaßt. Wir wollen hier einleitend an einige allgemeine Lehren der Quantentheorie erinnern; betreffs der mathematischen Ausführung muß auf die Literatur verwiesen werden[1]). Ihre empirische Begründung erhalten diese Grundsätze der Quantentheorie zu einem wesentlichen Teil durch die experimentellen Tatsachen, welche in diesem Buche behandelt werden.

Ein Atom besteht nach unseren heutigen Anschauungen aus einem schweren positiv elektrischen Kern, dessen Ladung ein ganzes vielfaches Ze des elektrischen Elementarquantums e ist, und Z negativen leichten Elektronen, die sich in gewissen „Quantenbahnen" um ihn bewegen. Die Bewegungen in einem solchen Elektronensystem können mit den Begriffen der klassischen Kinematik und Mechanik nicht exakt beschrieben werden. Man erhält jedoch qualitativ richtige Ergebnisse auf folgendem Wege:

Wir nehmen an, daß die Bewegung der Elektronen, wenn sie nach den Gesetzen der klassischen Mechanik berechnet wird, eine mehrfach periodische sei, d. h. daß die rechtwinkligen Koordinaten als Funktionen der Zeit darzustellen sind durch mehrfache Fourierreihen. Betrachten wir der Einfachheit halber ein System

[1]) Vgl. die Zusammenstellung am Ende der Einleitung.

von nur zwei Freiheitsgraden (ebene Bewegung eines als Punktladung betrachteten Elektrons), so sind also die Koordinaten $x = q_1$, $y = q_2$ in der Form

$$q_k = \sum_{\substack{\tau_1 \tau_2 \\ = -\infty}}^{+\infty} Q^{(k)}_{\tau_1 \tau_2} e^{2\pi i (\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2) t} \tag{1}$$

darzustellen. Wenn insbesondere die *zweifach periodische* Bewegung (1) *einfach* periodisch (rein periodisch) ist, so nennen wir das System *entartet*. Entsprechend ist der Begriff der Entartung bezw. Nichtentartung für Systeme von mehr als zwei Freiheitsgraden zu definieren.

Statt durch die Koordinaten q_k mit den konjugierten Impulsen p_k kann das System beschrieben werden durch die *Winkelkoordinaten*

$$w_1 = \nu_1 t + \delta_1, \qquad w_2 = \nu_2 t + \delta_2. \tag{2}$$

Dabei sind die *Phasenkonstanten* δ_k zeitlich konstant, während die Winkelvariablen w_k lineare Funktionen der Zeit sind. Zu diesen Winkelvariablen gehören konjugierte Impulse J_k, welche die Dimensionen einer *Wirkung* besitzen; die Wirkungsvariablen sind zeitlich konstant. Die Energie H des Systems hängt nur von ihnen ab (nicht auch von den w_k): $H = H(J_1, J_2)$, und für die Grundfrequenzen ν_1, ν_2 gilt die klassische Frequenzbedingung

$$\nu_1 = \frac{\partial H}{\partial J_1}, \qquad \nu_2 = \frac{\partial H}{\partial J_2}. \tag{3}$$

Das System ist dann und nur dann entartet, wenn die J_k so gewählt werden können, daß H nur von J_1 und nicht von J_2 abhängt. Dann wird nach (3) $\nu_2 = 0$, und nach (1) wird die Bewegung rein periodisch:

$$q_k = \sum_{\substack{\tau_1 \tau_2 \\ = -\infty}}^{+\infty} Q^{(k)}_{\tau_1 \tau_2} e^{2\pi i \tau_1 \nu_1 t}. \tag{1'}$$

Ist das System nicht entartet, so bleiben die J_1, J_2 auch dann noch zeitlich unveränderlich, wenn die äußeren Bedingungen, unter denen das System steht (z. B. elektrische oder magnetische Felder), *adiabatisch*, d. h. sehr langsam verändert werden (Ehrenfest). Man führt nun die Hypothese ein (Planck, Bohr, Schwarzschild, Epstein), daß die J_1, J_2 des Systems nicht wie in der klassischen Theorie beliebige Werte annehmen können, sondern

stets gleich einem ganzzahligen (oder halbzahligen) Vielfachen des Planckschen Wirkungsquantums h sind:

$$J_k = n_k h, \qquad n_k = 0, 1, 2, \ldots \quad (\text{oder} = \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2}, \tfrac{5}{2}, \ldots). \quad (4)$$

Im Sonderfall der Entartung ist jedoch nur die Wirkungsvariable J_1 zu *quanteln*, von der H abhängt, während J_2 *ungequantelt* bleibt; entsprechend ist bei Systemen von mehr als zwei Freiheitsgraden zu verfahren. Infolgedessen nimmt auch die *Energie* des Systems als Funktion der *Quantenzahlen* n_k nur gewisse diskrete Werte an. Während nach der klassischen Theorie die Ausstrahlung des Systems eine stetige Verminderung der Energie bedingen würde, bleibt nach der Quantentheorie die Energie eines Atoms endliche Zeiten konstant und kann nur durch sprunghafte Übergänge des Atoms in einen anderen *stationären Zustand* abgeändert werden. Manchen Erscheinungen gegenüber scheint es anschaulich vorteilhaft, sich vorzustellen, daß ein Atom durch eine äußere Störung, etwa durch einen Stoß, vorübergehend in einen Zustand mit ungequantelten, nicht ganzzahligen (bzw. halbzahligen) n_k gebracht werden kann. Dann wird ein gequantelter Zustand wieder hergestellt innerhalb von Zeiten, deren Größenordnung gleich derjenigen der Perioden ist. Damit hängt zusammen, daß bei einer Bewegung, die keine Perioden besitzt, auch keine Quantelung eintreten kann. Die Translationsenergie z. B. ist kontinuierlich veränderlich.

Auf dem erläuterten Wege kommt man zu einer Berechnung der Energien der verschiedenen, durch verschiedene Werte der Quantenzahlen n_k bezeichneten stationären Zustände eines Atoms; diese Energien (genauer: ihre Differenzen) sind einer unmittelbaren experimentellen Beobachtung zugänglich, wie wir in späteren Kapiteln dieses Buches sehen werden. Freilich ist das Ergebnis der Rechnung im allgemeinen nur *qualitativ* zuverlässig und erst im Grenzfall großer Quantenzahlen (oder genauer: im Grenzfall $h \to 0$) genau; daß in besonders einfachen Fällen (z. B. Wasserstoffatom) eine *exakte* Energieberechnung für alle Werte der Quantenzahlen auf diese Weise möglich war, muß heute als ein glücklicher Zufall angesehen werden.

Außer der Energie eines Atoms sind auch die Frequenzen und Intensitäten der von ihm emittierten (bzw. absorbierten und zerstreuten) Strahlung — die gleichfalls einer unmittelbaren empirischen Feststellung zugänglich sind — qualitativ für beliebige Quantenzahlen, exakt für große Quantenzahlen nach der klas-

sischen Theorie zu berechnen. Für die klassisch berechnete Ausstrahlung des Ersatzmodells ist maßgebend das *elektrische Dipolmoment* $\mathfrak{p}$ des Systems, welches zugleich mit den Koordinaten q_k eine mehrfach periodische Funktion der Zeit ist; also bei zwei Freiheitsgraden:

$$\mathfrak{p} = \sum_{\substack{\tau_1 \tau_2 \\ =-\infty}}^{+\infty} \mathfrak{A}_{\tau_1 \tau_2} e^{2\pi i (\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2) t}. \tag{5}$$

Die Fourierkoeffizienten $\mathfrak{A}_{\tau_1 \tau_2}$ sind natürlich (ebenso wie die Frequenzen ν_1, ν_2) Funktionen der J_k. Die Frequenzen des ausgestrahlten (oder absorbierten) Lichtes stimmen überein mit den Frequenzen des schwingenden Dipolmomentes (5). Während einer Zeit Δt, die groß ist gegen die Schwingungsdauer einer Frequenz $\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2$, aber doch so klein, daß der Zustand des Atoms (also die J_k) durch die Ausstrahlung noch nicht merklich geändert worden sind, entsendet das Atom als Strahlung der Frequenz $\nu = \tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2$ eine Energiemenge

$$\Delta E = \frac{64 \pi^4}{3 c^3} \nu^4 |\mathfrak{A}_{\tau_1, \tau_2}|^2 \Delta t. \tag{6}$$

Die Intensität der Stahlung ist also proportional mit dem Quadrate des Absolutwertes des zugehörigen Fourierkoeffizienten (und insbesondere Null, wenn dieser Fourierkoeffizient verschwindet).

Nach welchen quantentheoretischen Gesetzen sich die Energien und Strahlungsfrequenzen der Atome allgemein exakt bestimmen, war bis vor kurzem unbekannt. Durch Bohr und Einstein ist jedoch eine fundamentale Beziehung zwischen den exakten Größen der Energien und der Frequenzen aufgedeckt: Die Frequenz ν des Lichtes, welches bei Übergängen zwischen zwei Zuständen mit den Energien W_1, W_2 ($W_1 > W_2$) emittiert oder absorbiert wird, ist gegeben durch

$$h\nu = W_1 - W_2. \tag{7}$$

Nach Einstein erleidet das emittierende oder absorbierende Atom gleichzeitig mit der Energieänderung eine Änderung seines translatorischen Impulses vom Betrage $\frac{h\nu}{c}$; der Quantensprung kann als Abgabe oder Aufnahme eines *Lichtquants* mit der Energie $h\nu$ und dem Impuls $\frac{h\nu}{c}$ angesehen werden. Die Schreibweise

$$\nu = \frac{1}{h} \{H(J_1, J_2) - H(J_1 - h\Delta n_1, \; J_2 - h\Delta n_2)\} \tag{7'}$$

für (7) läßt erkennen, daß die *Bohrsche Frequenzbedingung* mit der klassischen Frequenzbedingung (3) in der Tat asymptotisch übereinstimmt, und zwar derart, daß ν nach (7′) im Grenzfall $h \to 0$ mit der Oberschwingung $\Delta n_1 \cdot \nu_1 + \Delta n_2 \cdot \nu_2$ zusammenfällt.

Die Bohrsche Frequenzbedingung (7) gibt unmittelbar eine Deutung für die allgemeinste Gesetzmäßigkeit der Atomspektren, das *Ritzsche Kombinationsprinzip*, demzufolge alle Frequenzen eines Spektrums als Differenzen von je zwei *Termen* dargestellt werden können. Für die über den Inhalt des Kombinationsprinzips hinausgehende Aussage der Bohrschen Frequenzbedingung, daß diese Terme die durch h dividierten *Energien* der einzelnen Atomzustände sind — eine Behauptung, die ihrer Natur nach durch rein spektroskopische Beobachtungen nicht geprüft werden kann — haben in diesem Buche besprochene experimentelle Erfahrungen den empirischen Beweis erbracht.

Während das Emissionsspektrum eines Atomzustandes klassisch nach (5) im allgemeinen unendlich viele Frequenzen besitzt, kann nach (7) das quantentheoretische Emissionsspektrum eines bestimmten Anregungszustandes des wirklichen Atoms, d. h. die Gesamtheit der Frequenzen, die von diesem Zustand aus emittiert werden können, im allgemeinen nur endlich viele Spektrallinien enthalten, nämlich höchstens so viele, als energetisch tiefere Zustände vorhanden sind. Dagegen wird das Absorptionsspektrum eines Atomzustandes im allgemeinen unendlich viele Frequenzen enthalten, und zwar einerseits diskrete *Linien*, welche *Anregungen*, d. h. Übergängen zu gequantelten Zuständen höherer Energie entsprechen, und andererseits solche Frequenzen, bei deren Absorption eine *Ionisierung* des Atoms eintritt. Diese letzteren bilden ein kontinuierliches Absorptionsgebiet, da im Endzustand nach dem oben Gesagten die kinetische Energie des losgerissenen Elektrons kontinuierlich variabel ist.

Die Wahrscheinlichkeit eines *spontanen*, ohne äußere Einwirkungen eintretenden und mit Emission von Strahlung verbundenen Quantensprunges ist nach Einstein wie bei den radioaktiven Zerfallsprozessen unabhängig davon, wie lange sich das Atom bereits im Ausgangszustand des Quantensprunges befunden hat. Die quantentheoretisch ausgestrahlten Intensitäten, die aus (5), (6) qualitativ zu entnehmen sind, hat man dann nach Bohrs *Korrespondenzprinzip* folgendermaßen zu verstehen: Die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Überganges von einem Zustand Z_1

(Energie W_1) zu einem Zustand Z_2 (Energie W_2) sei A; dann ist $A\,(W_1 - W_2) = A\,h\nu$ als die mittlere Intensität der von Z_1 ausgesandten Strahlung der Frequenz ν anzusehen. Diese mittlere Intensität soll asymptotisch gleich sein der klassischen Intensität für die mit ν in der durch (7′) erläuterten Weise korrespondierenden klassischen Oberschwingung, genommen für die Anfangs- oder Endbahn des Quantensprunges. Und zwar gilt diese qualitative Übereinstimmung nicht nur für die relativen Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen, vom gleichen Anfangszustand aus möglichen spontanen Emissionen, sondern auch für ihre absoluten Werte (Stern und Volmer). Es ist

$$A = \frac{64\,\pi^4}{3\,c^3}\,\nu^4\,|\,\mathfrak{A}\,|^2, \tag{8}$$

wo $\mathfrak{A}$ ein quantentheoretischer Amplitudenvektor ist, der dem Übergang $Z_1 \rightleftarrows Z_2$ zugeordnet ist, und der angenähert übereinstimmen soll mit demjenigen klassischen $\mathfrak{A}_{\tau_1\tau_2}$ im Anfangs- oder im Endzustand des Quantensprunges, welches zu der korrespondierenden klassischen Frequenz gehört. Wie man weiß, können daraus durch eine naheliegende quantitative Verschärfung die bekannten *Auswahlregeln* für die möglichen Kombinationen der Terme abgeleitet werden. Nach diesen Auswahlregeln kann es vorkommen, daß außer dem Grundzustand eines Atoms auch ein energetisch höherliegender Zustand zu spontaner Strahlung nicht befähigt ist; solche Zustände werden als *metastabil* bezeichnet (Franck, Knipping und Reiche). Auch die *Polarisation* des ausgesandten Lichtes ist korrespondenzmäßig zu bestimmen. Später hat man auch die aus dem Korrespondenzprinzip für nicht verschwindende Emissionsintensitäten zu ziehende Folgerungen für einige Fälle zu quantitativ exakten und eindeutigen Regeln verschärfen können (Fowler, Goudsmit, Heisenberg, Hönl, Kemble, Kronig, London, Russell, Sommerfeld). Die empirischen Unterlagen dazu sind in erster Linie durch die Entdeckungen der Utrechter Schule über die Intensitätsverhältnisse der Multipletts und ihrer Zeemankomponenten gegeben worden.

Ein weiterer wesentlicher Schritt der Erkenntnis der exakten quantenmechanischen Gesetze ist Kramers gelungen, der nach älteren Ansätzen von Ladenburg eine quantentheoretische *Dispersionsformel* angegeben hat. Klassisch kommt Zerstreuung und Absorption so zustande: Elektromagnetische Wellen, die über ein Atom hinstreichen, erzeugen, indem sie die Bewegung des Atoms

stören, eine neue, der ungestörten überlagerte Schwingung des Dipolmomentes des Atoms; ist etwa $\mathfrak{p}^0$ das elektrische Moment des ungestörten Atoms, so kann das des gestörten in der Form $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}^0 + \mathfrak{p}^1$ mit dem (bei nicht zu starker Einstrahlung verhältnismäßig kleinen) Zusatzmoment $\mathfrak{p}^1$ geschrieben werden. Von diesem Zusatzmoment $\mathfrak{p}^1$ geht die Streustrahlung in gleicher Weise aus, wie die spontane Ausstrahlung von dem ungestörten Moment $\mathfrak{p}^0$. Die vom Atom absorbierte Energie ist zu berechnen (Planck, Niessen, van Vleck, Born und Jordan), indem man die vom äußeren Felde am Atom geleistete Arbeit bestimmt; das zeitliche Differential ist offenbar (da $\mathfrak{p}$ der mit $-e$ multiplizierte Ortsvektor des Schwerpunkts der Atomelektronen ist) durch $-\frac{1}{e}\mathfrak{E}\,d\mathfrak{p} = -\frac{1}{e}\mathfrak{E}\,(d\mathfrak{p}^0 + d\mathfrak{p}^1)$ ($\mathfrak{E}$ = elektrische Feldstärke) gegeben. Betrachten wir zunächst die mittlere Absorption vieler Atome mit verschiedenen Phasenkonstanten, so ist leicht einzusehen, daß die an der ungestörten Bewegung $\mathfrak{p}^0$ geleistete Arbeit $-\frac{1}{e}\mathfrak{E}\,d\mathfrak{p}^0$ im Mittel über die Phasenkonstanten δ_k des Atoms gleich Null ist, so daß nur die an $\mathfrak{p}^1$ geleistete Arbeit $-\frac{1}{e}\mathfrak{E}\,d\,\mathfrak{p}^1$ übrigbleibt, welche stets *positiv* ist, also eine wirkliche Energieabsorption darstellt. Für ein einzelnes Atom mit irgendwelchen Phasenkonstanten wird dagegen der Anteil $-\frac{1}{e}\mathfrak{E}\,d\mathfrak{p}^0$ den anderen im allgemeinen sogar größenordnungsmäßig überwiegen; er kann positiv oder negativ sein. Die *mittlere* Absorption ist also eine verhältnismäßig kleine Differenz zwischen *positiven* und *negativen* Absorptionen in den einzelnen Fällen.

Zerstreuung und Absorption sind klassisch vollkommen bekannt, sobald man (außer $\mathfrak{p}^0$) das Zusatzmoment $\mathfrak{p}^1$ berechnet hat. Entsprechend werden sie für die Quantentheorie ohne weiteres anzugeben sein, wenn das mit dem klassischen $\mathfrak{p}^1$ korrespondierende quantentheoretische Zusatzmoment $\mathfrak{p}^1_{qu}$ des Atoms exakt bekannt ist; qualitativ muß $\mathfrak{p}^1_{qu}$ natürlich mit dem klassischen $\mathfrak{p}^1$ übereinstimmen. Die Kramerssche Dispersionsformel drückt nun in exakter Weise $\mathfrak{p}^1_{qu}$ aus durch die exakten quantentheoretischen Werte der Frequenzen und der Fourierkoeffizienten von $\mathfrak{p}^0$ (Übergangswahrscheinlichkeiten). Die Streustrahlung bei monochroma-

tischer Einstrahlung enthält im allgemeinen nicht nur die gleiche Frequenz, wie die auftreffende Strahlung, sondern außerdem noch Kombinationsfrequenzen zwischen dieser und den Atomfrequenzen (Smekal, Kramers und Heisenberg). Die Amplitude des auf die Streustrahlung ungeänderter Frequenz bezüglichen Anteils des Zusatzmomentes $\mathfrak{p}_{qu}^{1}$ ist nach Kramers gegeben durch

$$E\frac{3\,c^3}{32\,\pi^4}\sum_{a,\,e}\left\{\frac{A_a}{\nu_a^{\,2}(\nu_a^{\,2}-\nu_0^{\,2})}-\frac{A_e}{\nu_e^{\,2}(\nu_e^{\,2}-\nu_0^{\,2})}\right\}. \tag{9}$$

Darin bedeuten A_a, A_e die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten für diejenigen Übergänge, die von dem betrachteten Zustand des Atoms aus als Absorptions- oder Emissionsprozesse möglich sind; ν_a, ν_e sind die Absorptions- und Emissionsfrequenzen des Zustandes, und das Summenzeichen bedeutet, daß über alle diese zu summieren ist. E ist die Amplitude und ν_0 die Frequenz der einfallenden Welle. Die *Resonanzstellen* der Dispersion liegen bei den quantentheoretischen Frequenzen des betreffenden Atomzustandes.

Der oben erläuterte Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion läßt aus (9) sogleich die Gesetze der quantentheoretischen Absorption entnehmen. Man erhält das Ergebnis (Van Vleck; Born und Jordan): Finden zwischen zwei Zuständen einer Energiedifferenz $h\nu$ Übergänge statt, so ist die vom unteren Zustand im Mittel pro Zeiteinheit absorbierte Energie der Frequenz ν (*positive Absorption*) gleich

$$E_a = h\nu\cdot B\,\varrho_\nu\,, \tag{10}$$

wo ϱ_ν die Strahlungsdichte der Frequenz ν bezeichnet. Die vom oberen Zustand emittierte Energie der Frequenz ν ist entsprechend gegeben durch

$$E_e = h\nu\cdot(A + B\,\varrho_\nu) = h\nu\cdot B\,(\alpha\nu^3 + \varrho_\nu)\,, \qquad \alpha = \frac{8\,\pi\,h}{c^3}. \tag{10'}$$

Sie setzt sich zusammen aus der spontan emittierten Energie $h\nu\cdot A$ und der *negativen Absorption* $h\nu\cdot B\varrho_\nu$. Durch Division mit der Energie $h\nu$ erhält man die *Übergangswahrscheinlichkeiten*

$$\left.\begin{aligned} w_a &= B\,\varrho_\nu, \\ w_e &= A + B\varrho_\nu = B\,(\alpha\nu^3 + \varrho_\nu)\,. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Das sind bekanntlich die fundamentalen Gesetze, aus denen Einstein die *Plancksche Strahlungsformel* abgeleitet hat. Im *thermodynamischen Gleichgewichte* müssen sich die Anzahlen N_1,

N_2 der Atome in zwei Zuständen Z_1, Z_2 mit der Energiedifferenz $W_1 - W_2 = h\nu$ umgekehrt verhalten wie die Übergangswahrscheinlichkeiten w_a, w_e. Nach den Lehren der *statistischen Mechanik*[1]) wird im thermischen Gleichgewicht bei der absoluten Temperatur T:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{12}$$

Das Gleichgewicht mit der Strahlung erfordert also nach (7):

$$e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cdot \frac{w_e}{w_a} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left(\frac{\alpha \nu^3}{\varrho_\nu} + 1 \right) = 1,$$

und ergibt für die Strahlungsdichte ϱ_ν der schwarzen Strahlung die Plancksche Formel

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \qquad \alpha = \frac{8\pi h}{c^3}.$$

Der Formel (12) liegt die stillschweigend gemachte Voraussetzung zugrunde, daß das *statistische Gewicht* der Zustände Z_1, Z_2 das gleiche sei. Diese Voraussetzung ist nur für *nichtentartete* Systeme allgemein richtig, kann aber für *entartete* Systeme nicht mehr allgemein gültig sein. Denn wenn ein System entartet, so erhält es nach dem oben Gesagten weniger Quantenzahlen als das nicht entartete System; Zustände, die beim nichtentarteten System durch die nunmehr fortgefallenen Quantenzahlen unterschieden waren, verschmelzen jetzt zu einem einzigen Zustand. Dieser Zustand muß dann für sich allein ein ebenso großes statistisches Gewicht besitzen wie die verschiedenen Zustände, die in ihm verschmolzen sind, zusammen genommen besaßen (Ehrenfest). Ist also der Zustand Z_1 aus s_1 und der Zustand Z_2 aus s_2 nichtentarteten Zuständen gebildet, so ist (12) zu ersetzen durch

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{s_1}{s_2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}; \tag{12'}$$

das Gleichgewicht mit der Strahlung bleibt gewahrt, indem an Stelle von (11) jetzt

[1]) Die Gleichung (12) erhält eine Abänderung, wenn man statt der gewöhnlichen die Einsteinsche Gasstatistik annimmt. Die Wahrscheinlichkeitsgesetze (11) müssen dann gleichfalls abgeändert werden (Jordan). Quantitativ sind diese Abänderungen jedoch erst im Temperaturgebiet der Gasentartung wesentlich.

$$\left.\begin{aligned} w_a &= s_2 B \varrho_\nu, \\ w_e &= s_1 B (\alpha \nu^3 + \varrho_\nu) \end{aligned}\right\} \qquad (11')$$

tritt.

Die Schwierigkeiten, die quantenhafte Emission und Absorption der Strahlung gleichzeitig mit ihrer in den Interferenzen zutage tretenden Wellennatur zu verstehen, sind viel erörtert worden. Bohr, Kramers und Slater haben diese Schwierigkeiten zu überwinden gesucht, indem sie dem *Energiesatz* eine nur *statistische* Gültigkeit zusprachen. Nach ihrer damaligen Annahme ist ein angeregtes Atom eine konstante Quelle „virtueller" Strahlung, die sich gemäß der Wellentheorie kontinuierlich durch den Raum verbreitet und von anderen Atomen kontinuierlich absorbiert werden kann. Die Emission und Absorption dieser virtuellen Strahlung bedingt jedoch keine unmittelbare Änderung der Atomenergien; sie erregt lediglich an den Atomen Wahrscheinlichkeiten für Quantensprünge, wobei im Mittel über viele Elementarakte gleich viel Atomenergie durch aufwärts oder abwärts erfolgende Sprünge erzeugt oder vernichtet wird. Es ist aber diese Theorie durch Untersuchungen von Bothe und Geiger und von A. H. Compton experimentell widerlegt worden; man kann nicht mehr zweifeln, daß der Energie- und Impulssatz in Strenge gültig ist, derart, daß jedem Emissionsakt einer Energie $h\nu$ eine Absorption genau derselben Energie durch andere Atome folgt, wie es die Einsteinsche Lichtquantentheorie verlangt.

Die vollständige Berechnung eines atomaren Systems nach der lediglich durch das Prinzip der Quantelung und die Bohrsche Frequenzbedingung abgeänderten klassischen Mechanik hat bekanntlich nur beim Wasserstoffatom zu richtigen Ergebnissen geführt — oder allgemeiner für ein aus einem Z-fach positiven Kern mit einem einzigen Elektron bestehendes System (wobei das Elektron als elektrische Punktladung angenommen wurde). Die Bedeutung der diesbezüglichen Entdeckungen von Bohr, Sommerfeld, Epstein und Schwarzschild ist bekannt. Läßt man zunächst den Einfluß der relativistischen Massenänderung außer Betracht, so ergibt sich eine *Ellipsenbewegung* des Elektrons, wenn die Energie W des Systems (bei ruhendem Schwerpunkt, bezogen auf den Energiewert bei unendlicher Entfernung von Kern und Elektron und verschwindender kinetischer Energie als Nullpunkt) einen negativen Wert besitzt; dagegen eine *Parabel*

für $W = 0$ und eine *Hyperbel* für $W > 0$. Die Ellipsenbewegung ist als einfach periodische Bewegung einer einzigen Quantenbedingung unterworfen; die Energie W wird als Funktion der *Hauptquantenzahl* n gegeben durch:

$$W = -\frac{R h Z^2}{n^2}, \tag{13}$$

wobei die Rydberg-*Konstante* R (bei großer Kernmasse) gleich

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \tag{14}$$

ist, wenn m die Masse des Elektrons bezeichnet. Die Berücksichtigung der Relativität ergibt bekanntlich eine *Präzession* der Ellipse und damit eine neue quantelungsfähige Periode. Die neu auftretende *azimutale Quantenzahl* k ist dem Drehimpuls p_φ des Systems proportioanl:

$$p_\varphi = \frac{h}{2\pi} k. \tag{15}$$

Wird endlich ein Atom in ein Magnetfeld gesetzt, so tritt eine dritte Periode und eine dritte Quantenzahl auf: Das Atom vollführt eine langsame Präzession um eine zur Richtung der magnetischen Kraftlinien parallele Achse (*Larmorpräzession*), während im übrigen die Bewegungsform ungeändert bleibt. Die neu auftretende *magnetische Quantenzahl* m ist der Komponente des Drehimpulses parallel zu dieser Achse proportional; es tritt also eine *Richtungsquantelung* (Sommerfeld, Debye) ein. Bekanntlich vermag die Theorie auch den Einfluß eines elektrischen Feldes auf das Wasserstoffatom (Starkeffekt) wiederzugeben. Auf einige Abänderungen, welche neuerdings an der Theorie des Wasserstoffatoms vorgenommen sind, kommen wir später noch zurück.

Die Bohrsche Frequenzbedingung und die Kramersche Dispersionsformel gaben die ersten Beispiele allgemein gültiger und exakter quantenmechanischer Gesetze: sie gaben Beziehungen an zwischen quantentheoretischen Größen (Energien, Frequenzen, Übergangswahrscheinlichkeiten, Streulichtintensitäten), welche einzeln zunächst noch nicht in allgemeiner Weise theoretisch bestimmt werden konnten. Heisenberg hat einen Versuch unternommen, zu einer vollständigen Theorie der Quantenmechanik vorzudringen, welche alle beobachtbaren Eigenschaften der Atome

nach einem einheitlichen Schema zu berechnen gestattet. Denkt man sich in der klassischen Theorie die durch Integration der Bewegungsgleichungen zu berechnenden Koordinaten $q_k(t)$ eines Systems von vornherein als Fourierreihen angesetzt, so können die Bewegungsgleichungen aufgefaßt werden als ein System von Gleichungen für die zu bestimmenden Fourierkoeffizienten der Koordinaten $q_k(t)$. Die so formulierten Gleichungen der klassischen Mechanik verwandeln sich durch eine einfache korrespondenzmäßige Umformung in die Gleichungen der Quantenmechanik. Wir betrachten ein System von einem Freiheitsgrad. Die quantentheoretischen Größen, die den klassischen Fourierkoeffizienten entsprechen, beziehen sich nach dem schon oben Erläuterten jeweils nicht auf einen bestimmten *Zustand* des Systems, sondern auf einen bestimmten *Übergang*, also ein *Paar* von Zuständen. Es scheint daher sachgemäß, die Koordinate q des Systems in Korrespondenz zur klassischen Fourierentwicklung darzustellen durch ein quadratisches Schema

$$q = \left(q(n\,m)\, e^{2\pi i \nu(n\,m)\, t}\right), \tag{16}$$

worin n, m die Quantenzahlen $0, 1, 2, \ldots$ der verschiedenen Zustände des Systems bedeuten; $q(n\,m)$ ist der zum Übergange $n \rightleftarrows m$ gehörige quantentheoretische Fourierkoeffizient von q und $\nu(n\,m) = -\nu(m\,n)$ die zugehörige Frequenz; für diese Frequenzen soll das Ritzsche Kombinationsprinzip vorausgesetzt werden. Man kann nun der so dargestellten Koordinate q Gleichungen auferlegen, sobald man definiert hat, was als *Produkt* $c = a\,b$ zweier Schemata

$$a = \left(a(n\,m)\, e^{2\pi i \nu(n\,m)\, t}\right), \qquad b = \left(b(n\,m)\, e^{2\pi i \nu(n\,m)\, t}\right)$$

anzusehen ist. (Die *Summe* definiert man natürlich durch Addition der entsprechenden Glieder.) Nach Heisenberg definiert man das Produkt c durch die Festsetzung, daß das zu den Indices n, m gehörige Glied von c gleich

$$\sum_k a(n\,k)\, e^{2\pi i \nu(n\,k)\, t}\, b(k\,m)\, e^{2\pi i \nu(k\,m)\, t} = \sum_k a(n\,k)\, b(k\,m)\, e^{2\pi i \nu(n\,m)\, t} \tag{17}$$

sein soll. Diese Regel (Matrizenmultiplikation) erscheint auf Grund des Ritzschen Kombinationsprinzips als die einzig natürliche; man kann leicht einsehen, daß aus ihr im Grenzfall $h \to \infty$ die Regel hervorgeht, nach welcher klassisch die Fourierkoeffi-

zienten des Produktes $c = ab$ aus den Fourierkoeffizienten von a und b zu berechnen sind.

Nach diesen Festsetzungen kann man die Grundgesetze der Quantenmechanik so aussprechen, daß das Schema q formal denselben Gleichungen genügen soll, wie die Koordinate $q(t)$ in der klassischen Mechanik, und ferner noch einer gewissen Gleichung, die (wie sich aus der weiteren Entwicklung der Theorie ergab) als quantentheoretischer Ersatz der klassisch trivialen Gleichung $\dot{q}\,(t)\,q\,(t) = q\,(t)\,\dot{q}\,(t)$ anzusehen ist. Der Energiesatz $H = \text{const}$, der, wie sich später zeigte, in der Quantenmechanik ebenso allgemein beweisbar ist wie in der klassischen Theorie, bedeutet dann, daß im Schema $H = (H(n\,m)\,e^{2\pi i\nu(n\,m)t})$ nur die zeitlich konstanten Glieder mit $n = m$ von Null verschieden sind; $H(n\,n)$ ist dann als Energie des Zustandes mit der Quantenzahl n anzusehen, und die Bohrsche Frequenzbedingung, die nun nicht mehr eine selbständige Hypothese, sondern eine beweisbare Folgerung aus den quantenmechanischen Grundgleichungen ist, erhält die Gestalt $h\nu(n\,m) = H(n\,n) - H(m\,m)$. Es erwies sich als möglich, in der weiteren Verfolgung dieser Gedanken die Grundlinien einer systematischen Theorie der Quantenmechanik zu gewinnen (Born und Jordan, Dirac); die erfolgreichen Anwendungen, die von der neuen Quantenmechanik gemacht werden konnten, scheinen zu zeigen (Born, Dirac, Heisenberg, Jordan, Pauli), daß hier ein wesentlicher Fortschritt in der Annäherung an die wirklichen Gesetze der Atommechanik gelungen ist.

Literatur:

Born, M.: Vorlesungen über Atommechanik (Bd. II dieser Sammlung). Berlin 1925.

Landé, A.: Die neuere Entwicklung der Quantentheorie, 2. Auflage. Dresden und Leipzig 1926.

Sommerfeld, A.: Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage. Braunschweig 1924.

Die erwähnten Untersuchungen über die neue Quantenmechanik finden sich in der Zeitschr. f. Phys., wo auch weitere neue Beiträge zur Entwicklung der Theorie veröffentlicht sind (Born und Wiener; Wentzel; L. Mensing; Jordan; Heisenberg) und in den Proc. Roy. Soc. London (Dirac). Ferner sei hingewiesen auf die wichtigen neuen Arbeiten von Schrödinger, die in den Ann. d. Phys. veröffentlicht sind.

Erstes Kapitel.

Kinetik sehr langsamer Elektronen in Gasen und Dämpfen.

Zur experimentellen Bestimmung der Quantenmechanik bei Stoßprozessen, d. h. zur Feststellung der vielerlei Wechselwirkungen, die bei Zusammenstößen zwischen Atomen, Molekülen, Ionen und Elektronen im Gase vorkommen, ist es das Sicherste, solche Experimente heranzuziehen, die gestatten, die Elementarprozesse *gesondert* voneinander zu untersuchen. Wir wollen daher im allgemeinen von der Besprechung der nur summarisch faßbaren Erscheinungen der *Gasentladungen* absehen und den Hauptwert auf die *Einzeluntersuchungen* der Kinetik der Ionen und Elektronen, sowie der Atome und Moleküle legen. Die gaskinetischen Daten der Atome und Moleküle, soweit sie in der gewöhnlichen kinetischen Gastheorie behandelt werden, sollen dabei ebenfalls außer Betracht bleiben. In der aus diesem Programm sich ergebenden Gruppeneinteilung ist offenbar der einfachste Fall derjenige, bei dem *Elektronen* mit Atomen und Molekülen mit so kleiner Relativenergie zusammenstoßen, daß an den getroffenen Gebilden keine Quantensprünge angeregt werden können.

Die hierfür geltenden gaskinetischen Daten lassen sich experimentell auf noch einfachere Weise bestimmen als diejenigen der ungeladenen atomaren Gebilde, da die elektrische Ladung der Elektronen ein Mittel an die Hand gibt, sie im Gase in ganz geringen Konzentrationen nachzuweisen und zu untersuchen. Besonders wertvoll ist dabei, daß man zur Veränderung der kinetischen Energie der Ladungsträger nicht nur auf die Temperaturerhöhung angewiesen ist, sondern daß es auch möglich ist, durch Benutzung entsprechender *elektrischer Felder* den Ladungsträgern alle möglichen Werte von kinetischer Energie zu geben und in *Nichtgleichgewichtsversuchen* ihr Verhalten bei Zusammenstößen mit ungeladenen Atomen und Molekülen zu studieren. Ein anfangs ruhendes Elektron erhält beim Durchfallen einer Potentialdifferenz von V Volt eine kinetische Energie $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{300} e V$; mit $m = 0{,}899 \cdot 10^{-27}$ g, $e = 4{,}733 \cdot 10^{-10}$ *e. s.* wird die Geschwindigeit

$$v = 5{,}95 \cdot 10^7 \sqrt{V}.$$

Wir werden vielfach die Geschwindigkeit eines Elektrons bezeichnen durch die äquivalente Anzahl Volt.

§ 1. Die freie Weglänge von Elektronen in Gasen und Dämpfen.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von LENARD[1]) zeigen sich an einem Bündel paralleler Elektronenstrahlen, die in einem Gase laufen, im wesentlichen zwei Veränderungen mit wachsender Strahllänge: Erstens eine Verminderung der Intensität, d. h. der Anzahl der beteiligten Elektronen, und zweitens eine zunehmende Unschärfe in der Begrenzung des Bündels (die natürlich sekundär eine weitere Intensitätsverminderung bewirkt). Die *primäre* Intensitätsverminderung kann beschrieben werden durch eine *Exponentialformel* für die Intensität als Funktion der Weglänge x:

$$J = J_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}, \tag{1}$$

und zwar ist dabei λ *dem Gasdruck umgekehrt proportional*. Die einfachste Deutung dieser Tatsache ist die Annahme, daß die Elektronen durch *Zusammenstöße* mit den Gasmolekülen *plötzlich* aus dem Strahlenbündel entfernt werden. Wir betrachten zunächst, wie in der elementaren Gastheorie, die Moleküle als Kugeln von einem aus gaskinetischen Daten bekannten Radius r, die Elektronen als Kugeln, deren Radius gegenüber demjenigen der Moleküle zu vernachlässigen ist, und nehmen an, daß *jeder* Zusammenstoß das betreffende Elektron aus dem Strahlenbündel entfernt. Bedenken wir, daß selbst bei Temperaturgleichgewicht die Elektronen eine große Geschwindigkeit besitzen, verglichen mit derjenigen der Atome und Moleküle, so erhalten wir mit

$$\lambda = \frac{1}{\pi r^2 n} \tag{2}$$

(n = Anzahl der Moleküle im ccm) das Resultat, daß die *freie Weglänge* λ der Elektronen etwa[2]) $4 \cdot \frac{1}{2}$ mal so groß ist wie diejenige der Moleküle und Atome untereinander bei gleichem Druck. Wir werden sehen, daß das Experiment diese rohe Abschätzung nur in einem kleinen Geschwindigkeitsbereich der Elektronen und nur der Größenordnung nach bestätigt. Das

[1]) LENARD, P.: Ann. d. Phys. Bd. 2, S. 359. 1900; Bd. 8, S. 149. 1902; Bd. 12, S. 449, 714. 1903. Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung: LENARD, P.: Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918. Neuherausgabe 1925.

[2]) Bekanntlich ist auch die MAXWELLsche Formel für die freie Weglänge bei elastischen Kugelmolekülen mathematisch nicht ganz streng.

grobe Bild hat nur dazu gedient, für die Dimensionen und Gasdrucke der Versuchsanordnungen die richtige Wahl zu ermöglichen. Man kann jedoch umgekehrt den *Stoßquerschnitt* πr^2 durch (1), (2) definieren, und es ist bequem, die Messungsergebnisse in dieser Form darzustellen. Entsprechend ist ein *Wirkungsquerschnitt* zu berechnen aus Versuchen, bei welchen aus dem Strahlenbündel, dessen Intensität gemessen wird, auch diejenigen Elektronen ausgesondert werden, welche nur jene *kleinen Ablenkungen* erfahren haben, die zu der oben erwähnten Verbreiterung des Strahles führen. Lenard bezeichnet die primäre Intensitätsverminderung als *Absorption* und die hier Stoßquerschnitt genannte Größe als *absorbierenden Querschnitt*. Die Strahlverbreiterung wird von ihm *Diffusion* genannt.

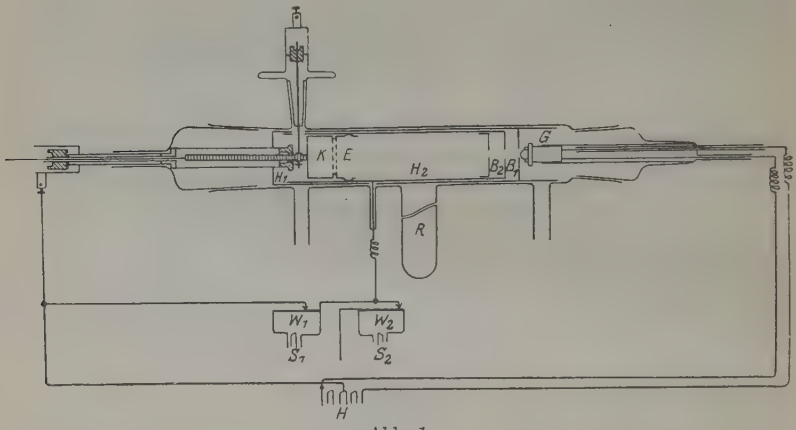


Abb. 1.

Die Lenardsche Versuchsanordnung, die zur Bestimmung des *Stoßquerschnitts* diente, mag aus der verbesserten Form, in der sie neuerdings von H. F. Mayer[1]) verwandt wurde, ersichtlich sein (siehe Abb. 1).

Als Elektronenquelle dient ein glühender Wolframdraht G. Zwischen den Blenden B_1 und B_2 werden die Elektronen durch eine Potentialdifferenz beschleunigt, treten dann durch eine dritte Blende in einen metallisch abgeschirmten Raum H_2 ein, in dem kein elektrisches Feld herrscht und der den Stoßraum bildet. Bei E

[1]) Mayer, H. F.: Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 451. 1921.

treten dann die Elektronen zwischen zwei Drahtnetze, zwischen denen eine solche Potentialdifferenz angebracht ist, daß nur die Elektronen, die senkrecht auftreffen und eine kinetische Energie besitzen, die der ganzen Spannung zwischen B_1 und B_2 entspricht, die Netze passieren können. Diese werden dann von dem Auffänger K aufgefangen und durch ein empfindliches Strommeßinstrument nachgewiesen. Da durch eine Schraube der Auffänger mit den vorgespannten Schutznetzen sich gegen die Elektronenquelle bewegen läßt, so läßt sich die Länge des Stoßraumes (die Länge x) variieren, so daß nach (1) der Wert von λ festgelegt werden kann.

Die ältere Lenardsche Methode unterscheidet sich von der durch Mayer angewandten hauptsächlich dadurch, daß Lenard damals das elektrische Gegenfeld nicht anwandte. Energieverluste der Elektronen ohne starke Richtungsänderung konnten infolgedessen nicht nachgewiesen werden. Franck und Hertz[1]) führten daher bei Ausdehnung der Lenardschen Versuche auf einige damals noch nicht untersuchte Gase das elektrische Gegenfeld ein, aber auch diese Versuche sind nur qualitativ zu werten. Da die Messungen nur dazu dienen sollten, zu zeigen, daß bei den Edelgasen Helium und Neon die freien Weglängen gleiche Größenordnung besitzen wie bei den anderen Gasen (was damals wegen der anomal niedrigen Durchschlagfestigkeit dieser Gase ungewiß schien), wurde nicht auf strenge Parallelität der Elektronenstrahlen geachtet.

Zur Bestimmung des *Wirkungsquerschnitts* der Gasatome müssen aus dem Strahle, dessen Intensität gemessen wird, auch diejenigen Elektronen ausgeschieden werden, welche nur geringe Ablenkungen erfahren haben. Das leistet besonders scharf eine von Ramsauer[2]) entwickelte Methode. Die endgültige Versuchsanordnung ist aus Abb. 2 zu ersehen.

Lichtelektrisch an der Elektrode Z ausgelöste Elektronen werden zwischen Z und der Blende B_1 durch elektrische Felder beschleunigt und durch Einwirkung eines passend gewählten Magnet-

[1]) Franck, J. u. Hertz, G.: Verhandl. d. dtsch. phys. Ges. Bd. 15, S. 373. 1913. Vgl. auch die zusammenfassende Darstellung: Franck, J. u. Hertz, G.: Phys. Zeitschr. Bd. 17, S. 409, 430. 1916.

[2]) Ramsauer, C.: Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 513. 1921; Bd. 66, S. 546. 1921; Bd. 72, S. 345. 1923. Phys. Zeitschr. Bd. 21, S. 576. 1920; Bd. 22, S. 613. 1921. Jahrb. d. Rad. u. Elektronik Bd. 19, S. 345. 1922.

feldes auf einen kreisförmigen Weg gezwungen, dessen Radius durch die Blenden B_2 bis B_8 festgelegt ist. Durch diese acht Blenden können nur solche Elektronen hindurchgelangen und vom Auffänger A_2 aufgefangen werden, die keine Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen durch Zusammenstöße auf ihrem Wege erfahren haben. Verbindet man dagegen den Auffänger A_1 und A_2 mit dem Strommeßinstrument, so mißt man die größere Zahl der Elektronen, die wenigstens bis zur Blende 6 ohne Zusammenstoß vorgedrungen sind. Durch Variation des Gasdruckes und die beiden genannten Strommessungen läßt sich dann scharf bestimmen, wieviele Elektronen auf dem Kreisbogen B_6 bis B_8 aus dem Bündel ausgeschieden sind, und somit nach (1), (2) der Wirkungsquerschnitt berechnen. Bezüglich der Einzelheiten, insbesondere der Maßnahmen zur Ausschließung von Fehlerquellen und zur Kontrolle der Ergebnisse muß auf die Arbeiten von Mayer und Ramsauer verwiesen werden.

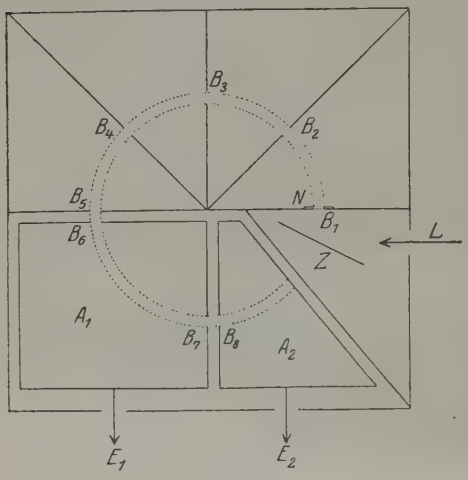


Abb. 2.

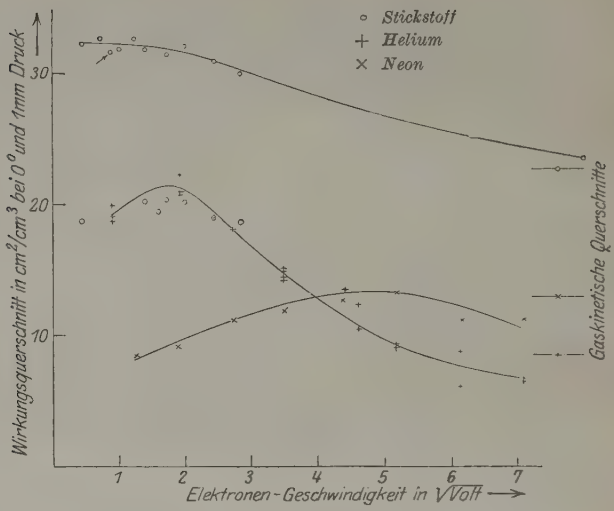
Die ausgedehnten Untersuchungen Lenards und einiger Mitarbeiter ergaben, daß Stoßquerschnitt und Wirkungsquerschnitt von der Elektronengeschwindigkeit abhängig sind, und zwar ergab sich mit *wachsender Geschwindigkeit* eine stetige *Abnahme* derselben bis weit unter den gaskinetischen Querschnitt. Beim Übergang zu kleinen Geschwindigkeiten schienen sich die beiden Querschnitte dem gleichen konstanten Werte anzunähern, so daß also die *schwachen* Ablenkungen allmählich zurücktreten. Bei 6 Volt Geschwindigkeit sind z. B. in H_2 und He die absorbierenden Querschnitte zwei- bis vierfach so groß wie die gaskinetischen. Wir kommen auf diese für die Begründung der Atomtheorie

äußerst wichtigen Resultate weiter unten bei der Besprechung der quantentheoretischen Bedeutung des Wirkungsquerschnitts zurück, und gehen unter Beiseitelassung des Zahlenmaterials älterer Arbeiten dazu über, die für die freien Weglängen langsamer Elektronen viel weitergehenden neueren Resultate (insbesondere von Ramsauer) zu besprechen.

Die von Ramsauer gemessenen Wirkungsquerschnitte sind in Abb. 3 zusammengestellt.

Die Edelgase *A*, *Kr*, *X* zeigen unterhalb von etwa 36 Volt beim Zurückgehen zu kleineren Geschwindigkeiten einen scharfen Anstieg des durch die Kurven wiedergegebenen Wirkungsquerschnitts, der zu maximalen Werten führt, nach denen wieder ein Abfall stattfindet. Bei den kleinsten Geschwindigkeiten, welche mit dieser Methode erreicht sind, etwa 0,7 Volt, sind die Wirkungsquerschnitte bis auf kleine Bruchteile der gaskinetischen Querschnitte heruntergegangen. Ein gleiches Verhalten zeigt sich in geringerem Maße bei *He* und *Ne* (der Ordinatenmaßstab der diesbezüglichen Kurven ist fünfmal größer als bei denen für *A* usw.!). Bei *He* und *A* sind außerdem zum Vergleich mit ⊙ die Stoßquerschnitte nach Mayer eingetragen. Sie fallen innerhalb der Meßgenauigkeit auf die Ramsauerschen Kurven (die kleinen Abweichungen bei *A* sind nicht größer als die Abweichungen der später durch Brode bestimmten Wirkungsquerschnitte von den Ramsauerschen) und zeigen damit, daß der Einfluß der schwachen Ablenkungen in diesem Geschwindigkeitsgebiete bei den betreffenden Gasen in der Tat unmerklich ist. Das wird weiterhin bewiesen durch die Unabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes vom Gasdruck in diesem Geschwindigkeitsbereich: die sich häufende Wirkung kleiner Ablenkungen müßte offenbar mit zunehmendem Druck stärker werden. Eine vielleicht hierdurch verursachte Zunahme des Wirkungsquerschnittes mit dem Druck ist bei 64 Volt nach Ramsauer bereits deutlich festzustellen. Feinere Anzeichen lassen nach Ramsauer schwache Ablenkungen schon in der Nähe der Kurvenmaxima vermuten, und zwar anscheinend bei um so kleineren Geschwindigkeiten, je schwerer das Edelgas ist. Die Maxima der Wirkungsquerschnitte liegen nach Ramsauer bei

He	*Ne*	*A*	*Kr*	*X*	
3,2	25	13,2	11,3	6,4	Volt.


Stickstoff
Helium
Neon
Wirkungsquerschnitt in cm²/cm³ bei 0° und 1mm Druck
30
20
10
1
2
3
4
5
6
7
Elektronen-Geschwindigkeit in √Volt
Gaskinetische Querschnitte

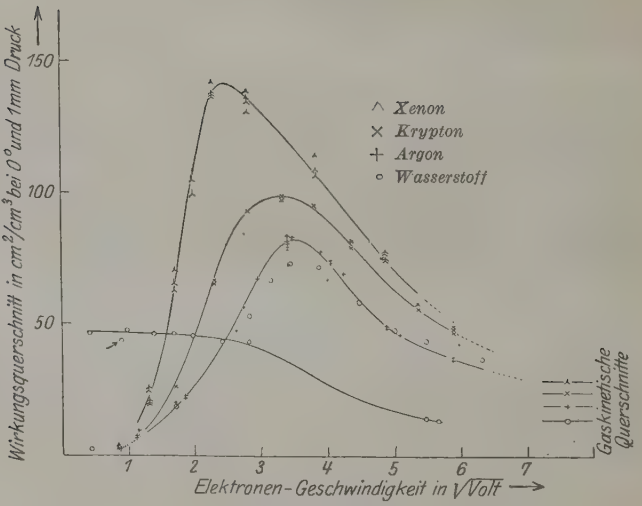

Xenon
Krypton
Argon
Wasserstoff
Wirkungsquerschnitt in cm²/cm³ bei 0° und 1mm Druck
150
100
50
1
2
3
4
5
6
7
Elektronen-Geschwindigkeit in √Volt
Gaskinetische Querschnitte

Abb. 3.

Die ferner in Abb. 3 eingetragenen Kurven für H_2 und N_2 geben *Stoßquerschnitte* nach Bestimmungen von LENARD[1]), MAYER[2]) und ROBINSON[3]). Hier schlossen die Autoren auf ein Einmünden in einen endlichen Wert bei kleinsten Geschwindigkeiten. Zwei Bestimmungen des *Wirkungsquerschnittes* durch RAMSAUER, in den Abbildungen durch Pfeile kenntlich gemacht, fallen auch hier innerhalb der Meßgenauigkeit auf die Kurve des Stoßquerschnitts.

Sie stimmen jedoch nicht überein mit den von BRODE[4]) erhaltenen Ergebnissen. BRODE hat nach der Methode von RAM-

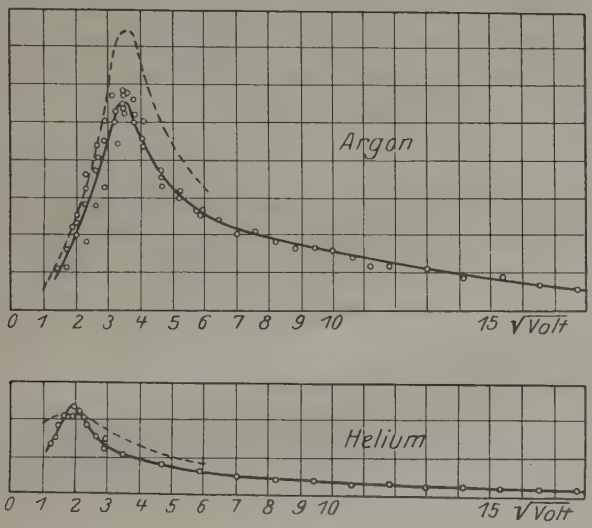


Abb. 4a.

SAUER in A und He nahezu gleiche Ergebnisse wie RAMSAUER gefunden (siehe Abb. 4a). Ferner erhielt er in CH_4 eine ähnliche Kurve mit scharfem Maximum bei etwa 7,5 Volt, während sie nach kleineren Geschwindigkeiten zu, soweit die Untersuchung reichte (bis etwa 2 Volt) stark abfällt. In H_2, N_2 und CO ergeben sich nach BRODE Wirkungsquerschnitte, die von etwa 9 Volt abwärts bis zu den kleinsten untersuchten Geschwindigkeiten (2 Volt) steil

[1]) A. a. O. Fußnote 1, S. 15. [2]) A. a. O.
[3]) ROBINSON, J.: Ann. d. Phys. Bd. 31, S. 769. 1920.
[4]) BRODE, R. B.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 664. 1924; Bd. 25, S. 636. 1925.

anwachsen (vgl. Abb. 4b) die gestrichelten Kurven sind diejenigen der Abb. 3). In N_2 und CO tritt bei etwa 18 Volt ein schwaches Maximum auf. Wenn sowohl diese Feststellungen als auch die oben erwähnten Ergebnisse von LENARD und MAYER über den Stoßquerschnitt als richtig anzusehen sind, so würde in diesen Fällen ein merklicher Unterschied zwischen Stoß- und Wirkungsquerschnitt bestehen, indem letzterer ein Zunehmen

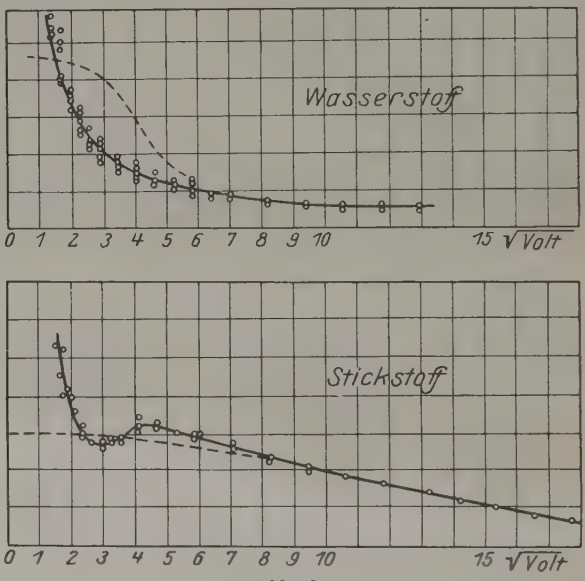


Abb. 4b.

der kleinen Ablenkungen (außerhalb des eigentlichen Atomquerschnitts) mit zu Null abnehmender Elektronengeschwindigkeit anzeigt.

Zum Teil wird diese Anschauung weiter gestützt durch eine neue Arbeit von M. RUSCH[1]), der eine Untersuchung in dem Gebiet besonders kleiner Elektronengeschwindigkeiten durchgeführt hat. Die benutzte Apparatur wird durch die Abb. 5 schematisch dargestellt. Q ist eine Zinkkugel von 1 mm Radius, sie dient als Elektronenquelle, indem an ihr durch Bestrahlung mit Licht einer Quecksilberlampe ein lichtelektrischer

[1]) RUSCH, M.: Phys. Zeitschr. Bd. 26, S. 148, 1925.

Effekt hervorgerufen wird. Die Kugel wird konzentrisch in 33 mm Abstand von einer 10 mm dicken Messingkugelschale umschlossen, die durch etwa 400 Kanäle von 2 mm Durchmesser radial durchbohrt wird. Diese ist wieder von einer Messinghalbkugel eng umschlossen, die als Auffangelektrode dient. Elektronen, die von Q ausgehen, erhalten zu ihrer Anfangsgeschwindigkeit durch ein zwischen Q und L angelegtes Feld Zusatzgeschwindigkeiten. Der Potentialabfall liegt im Kugelkondensator fast ganz in der Nähe der kleinen Kugel Q. Daher durchlaufen die von E aufgefangenen Elektronen den größten Teil des Weges zwischen Q und E mit konstanter Geschwindigkeit. Die Auffangelektrode E empfängt bei dieser Anordnung nur solche Elektronen, die radial laufen. Besteht ein Gasdruck, so werden nur die Elektronen E erreichen, die keine Ablenkung von ihrer Bahn erfahren. Durch Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungskurve nach der Gegenspannungsmethode zwischen E und L wird die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen ermittelt. Aus der Aufnahme von Meßreihen bei verschiedenen Drucken und Geschwindigkeiten der Elektronen ergibt sich die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit. Untersucht wurden die Gase A, Kr, Ne und H_2 bei Voltgeschwindigkeiten, die zwischen 2 und 0,2 Volt liegen. Die bei 2 Volt erhaltenen Werte stimmen mit denen von Ramsauer und Brode erhaltenen angenähert überein. In Argon und Krypton ergibt sich ein Minimum des Wirkungsquerschnitts bei 0,7 bzw. 1,1 Volt. (Nach der Methode von Sponer und Minkowski (siehe weiter unten) hatte Sponer in diesem Voltbereich kein Minimum gefunden.) Während somit Ruschs Resultate in den schwereren Edelgasen für eine Zunahme der (vermutlich kleinen) Ablenkungen beim Übergang zu sehr kleinen Geschwindigkeiten sprechen, sinkt nach ihm im Neon und im Wasserstoff der Wirkungsquerschnitt von 2 Volt an bis zu einigen Zehntel Volt, d. h. bis zu der kleinsten untersuchten Elektronengeschwindigkeit. Vielleicht liegt in diesen Gasen ein Wiederanstieg bei noch kleineren Voltwerten.

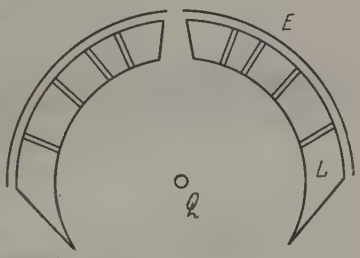


Abb. 5.

Ferner ist von BRODE[1]) eine Untersuchungsmethode angegeben, die sich wegen ihrer Einfachheit besonders für die Untersuchungen bei höherer Temperatur eignet. Sie ist auf die Dämpfe von Quecksilber und Kadmium angewandt worden. Der Apparat ist in Abb. 6 schematisch skizziert.

Die Elektronenquelle ist der Glühdraht F. Die Elektronen werden durch das zwischen D und F liegende Feld beschleunigt. Sie durchlaufen den scheibenförmigen Raum zwischen den Platten D und erreichen die ringförmige Auffangelektrode R, soweit sie nicht durch Zusammenstöße abgelenkt werden. Die abgelenkten Elektronen werden von D aufgefangen. Die Methode erwies sich als gut brauchbar. Für Argon bestätigte der Verfasser RAMSAUERS und seine eigenen mit RAMSAUERS Methode erhaltenen Werte. Für Quecksilber, Zink und Kadmium ergab der Verlauf des Wirkungsquerschnitts im allgemeinen einen Anstieg des Wirkungsquerschnittes mit abnehmender Voltgeschwindigkeit zwischen 50 Volt und dem kleinsten untersuchten Voltwert von etwa 0,5 Volt. Der Kurvenverlauf läßt sich angenähert durch eine Hyperbel wiedergeben. Eine schwache Abweichung läßt sich bei Kadmium in der Gegend von 4 Volt und bei Quecksilber bei etwa 3 Volt feststellen. Bei dem geschilderten Stand der Untersuchungen scheinen weitere Messungen bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten besonders in einatomigen Gasen wünschenswert.

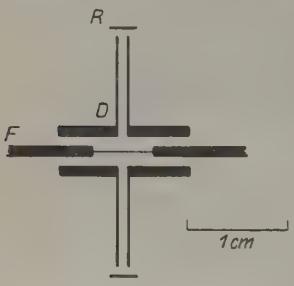


Abb. 6.

Indirekte Methoden zur Untersuchung der freien Weglänge sind von ÅKESSON[2]), HERTZ[3]), sowie von MINKOWSKI und SPONER[4]) gegeben. Die HERTZsche Methode beruht auf folgendem Gedanken: Läßt man einen Elektronenstrom in zwei Versuchen unter sonst gleichen Bedingungen durch zwei verschiedene Gase gehen, so wird die Stromstärke gerade dann in beiden Fällen

[1]) BRODE, R. B: Proc. Roy. Soc. London. A. Bd. 109, S. 387. 1925.
[2]) ÅKESSON, N.: Lunds Univ. Arsskrift Bd. 12, Nr. 11, S. 29—41. 1916.
[3]) HERTZ, G.: Physica Bd. 2, S. 87. 1922. Proc. Amsterdam Bd. 25, S. 90. 1922.
[4]) MINKOWSKI, R. u. SPONER, H.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 15, S. 399. 1923.

gleich werden, wenn sich die Gasdrucke umgekehrt verhalten wie die Stoßquerschnitte bei der betreffenden Elektronengeschwindigkeit, so daß sich beidemal dieselbe mittlere freie Weglänge ergibt. Durch Veränderung im Absolutwert der Drucke kann man die Zuverlässigkeit des Verfahrens prüfen. Die Schwierigkeit, daß der von einem Glühdraht ausgehende Elektronenstrom für eine unmittelbare Durchführung dieses Gedankens nicht die notwendige Konstanz besitzt, überwand Hertz dadurch, daß er den auf seitlich angebrachte Auffänger gelangenden Strom maß und durch den vom Glühdraht ausgehenden Gesamtstrom dividierte. Er untersuchte so das *Verhältnis* der Stoßquerschnitte von *A* und *Ne* im Gebiete von 1 bis 20 Volt. Die Ergebnisse stimmen, soweit man es erwarten kann, mit denen von Ramsauer überein.

Die Methode von Minkowski und Sponer[1]), die nur qualitative Resultate ergibt, beruht auf folgender Überlegung. Im Vakuum erhält man bei Aufnahme von Charakteristiken der Glühelektronenemission Kurven, deren Anstieg mit wachsender Spannung durch die Raumladungsverhältnisse gegeben ist. Im gaserfüllten Raum wird unter der Einwirkung der vielfachen Reflexion der Elektronen an den Molekülen die Raumladung größer sein und die Sättigung daher später eintreten. Ist nun die freie Weglänge der Elektronen bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten wesentlich größer als bei höheren, so wird bei ersteren die Stoßzahl und daher die Raumladung kleiner sein als im letzten Falle. Lassen wir also Elektronen mit schrittweise gesteigerter Geschwindigkeit in einen Raum eintreten, in dem eine sehr kleine Potentialdifferenz die Elektronen zu einer Sammelelektrode treibt, so wird bei den Voltwerten, bei denen eine große freie Weglänge vorliegt, die Raumladung klein und der Strom groß sein. Als Beispiel von Kurven, die von Minkowski und Sponer in Argon bei verschiedenen Drucken erhalten wurden, möge Abb. 7 dienen. Der steile Anstieg bei kleinen Voltwerten (der Beginn des Anstieges bei der verzögernden Spannung — 1,5 Volt ist durch die Anfangsgeschwindigkeit der Glühelektronen sowie durch Kontaktpotentialdifferenzen bedingt; s. Kap. 2 §1) ist hervorgerufen durch das normale Ansteigen des Glühelektronenstroms mit wachsender Spannung und nähert sich wegen der großen freien Weglänge der Elektronen der Vakuum-

[1]) A. a. O. Fußnote 4, S. 24.

charakteristik. Durch das Absinken der freien Weglänge der mit wachsender Spannung schneller werdenden Elektronen kommt dann der steile Abfall zustande. Der zweite steile Anstieg, sowie die späteren kleineren Maxima liegen bei den Voltwerten, bei denen die Elektronen beim Zusammenstoßen mit den Atomen ihre kinetische Energie einbüßen, indem sie an den Atomen Quantensprünge anregen (s. hierüber Kap. 2, wo auch auf diese Resultate Bezug genommen wird). Da hier die Elektronen also wieder ganz langsam werden, so muß mit ihrer dadurch vergrößerten freien Weglänge der Strom jäh ansteigen. Beim Krypton und Xenon haben die genannten Autoren auf diese Weise vor Ramsauer die Weglängenanomalie der Elektronen qualitativ nachgewiesen.

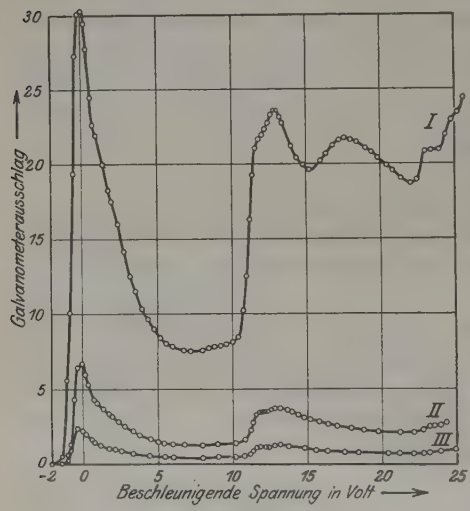


Abb. 7.

H. Sponer[1]) ist in einer weiteren Arbeit durch Anwendung dieser Methode zu dem Schluß gekommen, daß eine weitere Zunahme der freien Weglänge in *A*, *Kr* und *X* mit kleiner werdender Elektronengeschwindigkeit bis zu 0,1 oder 0,2 Volt erfolgt. Wiederum erscheint es möglich, daß sowohl diese wie auch Ruschs Resultate richtig sind. Rusch hat Wirkungsquerschnitte gemessen, während nach dem Verfahren von Sponer-Minkowski sich vor allem der Gang des Stoßquerschnitts bemerkbar macht. Die kleinen Ablenkungen werden den Umwegfaktor der Elektronen und damit die Raumladung nur wenig beeinflussen. Ferner hat Glockler[2]) diese Methode angewandt und im CH_4 (vor

[1]) Sponer, H.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 18, S. 249. 1923.

[2]) Glockler, Proc. Nat. Acad. (Amer.) Bd. 10, S. 155. 1924; Bd. 11, S. 74. 1925.

Brode) qualitativ die starke Durchlässigkeit für langsame Elektronen nachgewiesen. Das Verfahren hat sich also als brauchbar erwiesen, es darf aber nur mit Vorsicht angewandt werden. Schlüsse auf eine Zunahme der freien Weglänge mit abnehmender Geschwindigkeit sind nur bei sehr starker Ausbildung der Maxima und Minima erlaubt, da, wie im § 4 ausgeführt, nach einer Rechnung von G. Hertz die Fortschreitungsgeschwindigkeit von Elektronen im elektrischen Feld, selbst bei Konstanz der freien Weglänge mit wachsender Elektronengeschwindigkeit abnimmt. Die Schlüsse von Minkowski[1]), der in den Dämpfen von Cd und Hg eine geringe Zunahme der freien Weglängen der Elektronen bei kleinen Geschwindigkeiten vermutete, scheinen daher nicht berechtigt. Die Beobachtungen sind vielmehr nach Hertz zu erklären.

Im Prinzip ganz ähnlich wie die Methode von Sponer und Minkowski verfährt die viel ältere Untersuchung von Åkesson[2]). Sie besteht in einer Messung der Zahl von Elektronen, die einen metallisch geschützten langgestreckten feldfreien, mit Gas von verschiedenem Druck erfüllten Raum passiert, in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen. Åkesson erhielt in einigen mehratomigen Gasen Kurven, die qualitativ denen von Sponer und Minkowski erhaltenen ähnlich sehen, nur sind die entsprechenden Maxima und Minima sehr viel schwächer. Da er mit einer viel schwächeren Elektronenquelle (lichtelektrische Auslösung an einer Metallplatte) arbeitete, so wäre bei ihm nicht so sehr an Beeinflussung der Raumladung als an einen Diffusionseinfluß wie bei Hertz zu denken. In der Tat hat Åkesson zuerst von allen Autoren auf den Fall einer zunehmenden Durchlässigkeit von Gasen mit abnehmender Geschwindigkeit der Elektronen hingewiesen. Wenn trotzdem seine Versuche an letzter Stelle genannt werden, so geschieht dies, weil die Deutung seiner Ergebnisse noch recht ungewiß erscheint (siehe z. B. H. F. Mayer)[3]).

Auf sehr indirekte Weise haben Townsend und Bailey[4]) aus ihren Experimenten über seitliche Diffusion von Elektronen im elektrischen Feld Wirkungsquerschnitte berechnet. Die Er-

[1]) Minkowski, R.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 18, S. 258. 1923.
[2]) A. a. O. Fußnote 2, S. 24.
[3]) Mayer, H.: Dissertation Heidelberg 1920.
[4]) Townsend, J. S. u. Bailey, V. H.: Philosoph. Mag. Bd. 42, S. 873. 1921; Bd. 43, S. 593, 1127. 1922; Bd. 44, S. 1033. 1922; Bd. 26, S. 657.

gebnisse stimmen nur zum Teil mit den nach den bisher genannten Methoden gewonnenen überein. Theorie und Experimente eignen sich nach dem in der Einleitung Gesagten nicht zur Besprechung im Rahmen dieses Buches.

§ 2. Bemerkungen zur Quantentheorie des Wirkungsquerschnitts.

Aus der Durchlässigkeit der Atome für Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeit hat schon LENARD gefolgert, daß der Hauptanteil der Atommassen und ihrer Ladungen in kleinen Gebieten des gaskinetischen Atomvolums konzentriert sei. Dies Ergebnis — in Verbindung mit den Schlüssen, die RUTHERFORD aus den Ablenkungen der α-Strahlen gezogen hat — gehört zu den grundlegenden Erkenntnissen, durch welche die heutige Theorie der Atome ermöglicht worden ist. Wir haben in dieser Tatsache eine erste qualitative Bestätigung des theoretischen Bildes zu sehen, wie wir es in der Einleitung andeutungsweise gegeben haben: Das Atomvolum hat nicht die Bedeutung eines materiell erfüllten Raumgebietes, sondern ist zum wesentlichen Teile leer. Es herrschen jedoch in ihm die starken Kraftfelder des Kernes und der Elektronen, die sich außen wesentlich kompensieren. Beim Durchgang durch dieses *inneratomare Feld* werden hinreichend schnelle Kathodenstrahlen nur kleine oder mittlere Ablenkungen erfahren; langsame dagegen werden durch dieses Kraftfeld aus ihrer Bewegungsrichtung abgebogen werden, sobald sie darin einzudringen suchen. Bei großen Geschwindigkeiten der Elektronen kann dieses qualitative Ergebnis wesentlich verschärft werden. Nach WENTZEL[1]) können die experimentellen Ergebnisse über die Bahnkrümmungen (ohne Energieverlust) von β-Strahlen beim Durchgang durch Materie quantitativ gedeutet werden unter der Annahme, daß das inneratomare Feld in erster Annäherung das (durch die negativen Atomelektronen teilweise *abgeschirmte*) *Coulombsche* Feld des positiven Atomkerns ist.

1923. Vgl. auch SKINNER, M. F.: Philosoph. Mag. Bd. 44, S. 994. 1922; BROSE, H. L.: Philosoph. Mag. Bd. 50, S. 536. 1925.

Weitere Literatur: (Zusammenfassende Darstellungen) SEELIGER, R.: Jahrb. d. Rad. u. Elektronik Bd. 16, S. 19. 1919; BOTHE, W.: Ebenda Bd. 20, S. 26. 1923; MINKOWSKI, R. u. SPONER, H.: Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. Bd. 3, S. 67. 1924.

[1]) WENTZEL, G.: Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 335. 1922.

54363
G

Für sehr geringe Elektronengeschwindigkeiten führt jedoch die Anwendung der klassischen Mechanik auf unser Atommodell zu Schlüssen, die der Erfahrung widersprechen. Hinreichend langsame Elektronen müßten bereits durch die schwachen und mit wachsender Entfernung schnell abnehmenden äußeren Kraftwirkungen des Atoms abgelenkt werden, so daß der Wirkungsquerschnitt dauernd zunähme bis zu unendlichen Werten bei der Elektronengeschwindigkeit Null; jedenfalls aber müßte er für langsame Elektronen stets mindestens ebenso groß wie der gaskinetische Querschnitt sein. Diese Folgerung wird jedoch widerlegt durch die bei den schweren Edelgasen *A*, *Kr*, *X* festgestellte Tatsache, daß sehr langsame Elektronen gewisse Atome glatt durchdringen können. Es zeigt sich hier eine Grenze des Gültigkeitsbereiches der klassischen Mechanik.

Man kann ein korrespondenzmäßiges Verständnis dieses Verhaltens aus folgender Überlegung gewinnen: Nach der klassischen Theorie besteht für ein durch das Kraftfeld eines Atoms abgelenktes Elektron ein inniger Zusammenhang zwischen der Ablenkung einerseits und der *Strahlung* andererseits, welche das Elektron beim Durchlaufen dieser Bahn entsendet. Insbesondere wird das Elektron nur dann *keine* Strahlung entsenden, wenn es *unabgelenkt* bleibt. Man wird nun korrespondenzmäßig erwarten, daß ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Bewegung bzw. Bahnkrümmung einerseits und Ausstrahlung andererseits auch quantenmechanisch besteht. Die Ausstrahlung bei einer aperiodischen Elektronenbahn ist von Kramers[1]) korrespondenzmäßig behandelt worden. Die quantentheoretischen Elementarakte der Ausstrahlung werden (wie bei der Röntgenbremsstrahlung) so vor sich gehen, daß das freie Elektron unter Entsendung eines Lichtquants $h\nu$ sprunghaft seine kinetische Energie vermindert. Da unter diesen aperiodischen Bahnen nach dem in der Einleitung Gesagten keine quantentheoretisch ausgezeichneten sind, so wird insgesamt ein *kontinuierliches Spektrum* zustande kommen — in Korrespondenz zu der Tatsache, daß klassisch die (für die Ausstrahlung maßgebende) Beschleunigung des freien Elektrons durch ein *Fouriersches Integral* darzustellen ist.

Lassen wir nun ein sehr langsames Elektron auf ein Atom

[1]) Kramers, A. H.: Philosoph. Mag. Bd. 46, S. 836. 1923. Vgl. auch Wentzel, G.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 27, S. 257. 1924.

zulaufen, welches — wie ausdrücklich vorausgesetzt werden soll — nicht ionisiert ist und keine Elektronenaffinität besitzt, so wird das Elektron quantentheoretisch nicht mehr Energie ausstrahlen können, als es an *kinetischer* Energie besitzt; seine *potentielle* Energie in bezug auf den Atomkern kann nicht mit zur Ausstrahlung verwandt werden, da wir annahmen, daß eine *Anlagerung* des Elektrons an das Atom nicht möglich ist. Man erhält, wenn W die kinetische Energie des Elektrons (vor seiner Annäherung an das Atom) ist, in $h\nu_{\max} = W$ das vom kontinuierlichen Röntgenspektrum bekannte Gesetz der Grenzfrequenz $\nu_{\max}$. Im Grenzfall eines unendlich langsam bewegten Elektrons ($W = 0$) gibt es gar keine Ausstrahlung mehr, und man schließt nach unserer korrespondenzmäßigen Überlegung, daß dann auch keine Ablenkung eintreten kann.

Hund[1]), der diese Auffassung näher erörtert hat, nahm an, daß ein freies Elektron nur dann eine Ablenkung erfährt, wenn es einen Quantensprung mit Aussendung von Strahlung macht; dagegen sollen die „stationären" Bahnen des Elektrons stets *geradlinig* sein, auch dann, wenn sie durch das Kraftfeld im Innern eines Atoms hindurchführen. Nach Born und Jordan[2]) scheint es den allgemeinen quantentheoretischen Grundsätzen angemessener, jeder stationären Bahn selbst eine Krümmung zuzuschreiben, welche mit der *im Mittel* von Bahnen dieser Art quantentheoretisch ausgestrahlten Energie ähnlich zusammenhängt, wie die Krümmung einer klassischen Bahn mit ihrer Strahlung. Nach dieser Annahme geht offenbar für große Energien W des freien Elektrons die quantentheoretische Bahn asymptotisch in die klassische über, denn für große W stimmt der Hauptanteil des quantentheoretischen Spektrums mit dem klassischen überein. Man kann nämlich nach Kramers die quantentheoretischen Intensitäten für diejenigen Frequenzen, zu deren Ausstrahlung das Elektron hinreichende Energie besitzt, qualitativ aus der klassischen Fourierdarstellung der Beschleunigung des Elektrons entnehmen. Es ist daher verständlich, daß für die β-Strahlen die klassische Mechanik angewandt werden kann.

Man gewinnt daraus ferner den Schluß, daß die Ablenkung, welche die in einem bestimmten Abstand einem Atom vorbei-

[1]) Hund, F.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 13, S. 241. 1923.
[2]) Born, M. u. Jordan, P.: Ebenda Bd. 33, S. 479. 1925.

fliegenden Elektronen erfahren, mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit schließlich Null wird. Trotzdem kann nicht gefolgert werden, daß auch der Wirkungsquerschnitt der Atome für langsamste Elektronen Null werden müsse. Klassisch würde nämlich, wie schon ausgeführt, dieser Wirkungsquerschnitt für langsamste Elektronen *unendlich groß* werden. Auch weit entfernte Elektronen werden von einem Atom *angezogen* werden infolge der *Polarisation*, welche sie an dem Atom hervorrufen[1]) und folglich nach der klassischen Theorie auch merklich abgelenkt, wenn sie hinreichend langsam sind. Indem wir diese Verhältnisse in der oben erläuterten Weise in die Quantentheorie übersetzen, kommen wir zu der Folgerung, daß auch hier ein unendlich großer Wirkungsquerschnitt für unendlich langsame Elektronen sich ergeben kann. Man muß sich dabei vorstellen, daß zwar die Ablenkung für die *nahe* am Atom vorbeifliegenden Elektronen praktisch Null, aber gerade für entfernte Elektronenbahnen wieder merklich[2]) wird, indem diese eine sehr schwache, aber über einen langen Weg erstreckte Krümmung erhalten.

Die mittlere Ausstrahlung (Bremsstrahlung) für einen Zusammenstoß ist nach einer Abschätzung von Hund (a. a. O.) für Elektronen unterhalb 10 Volt kleiner als das $2 \cdot 10^{-5}$ fache der Gesamtenergie der Elektronen. Das erklärt ohne weiteres, daß ein Energieverlust von höherer Größenordnung als der des elastischen Energieverlustes empirisch nicht nachzuweisen ist, wie in § 4 erläutert werden wird.

Die bislang in unseren Erörterungen in Betracht gezogenen Kraftwirkungen des Atoms auf das Elektron waren wesentlich *statischer* Natur — Einwirkung des (durch die Elektronen innen teilweise, außen vollständig abgeschirmten) Kernfeldes — oder doch von *quasistatischen* Charakter — adiabatisch geänderte Polarisation des Atoms. Das Ziel unserer Betrachtungen war, einerseits die Möglichkeit unabgelenkten Durchgangs sehr langsamer Elektronen durch das starke inneratomare Kernfeld und andrerseits die Möglichkeit der Entstehung eines unendlich großen Wirkungsquerschnittes durch

---

[1]) Auf die Bedeutung dieser Polarisation für den Wirkungsquerschnitt der Atome ist von Zwicky, Phys. Zeitschr. Bd. 24, S. 171. 1923 hingewiesen worden.

[2]) Hierauf sind wir von Herrn N. Bohr gesprächsweise aufmerksam gemacht.

die schwache, aber räumlich weit hinausreichende Kraftwirkung des polarisierten Atoms verständlich zu machen. Man muß jedoch darauf gefaßt sein, daß für den Wirkungsquerschnitt der Atome gegenüber nicht sehr schnellen Elektronen auch die *dynamische* Wechselwirkung des freien Elektrons mit der Elektronenhülle des Atoms eine wesentliche Rolle spielen kann.

Debye[1]) hat die *elastische Reflexion* von Elektronen an Heliumatomen durch folgende Tatsache gedeutet: Ein freies Elektron wird im Wechselfelde eines klassischen Oszillators in Mitschwingungen versetzt; dabei kommt, wie eine genauere Untersuchung zeigt, im Mittel eine abstoßende Wirkung auf das Elektron zustande.

Es scheint zunächst fraglich, ob diese Deutung nach dem heutigen Stande unserer quantentheoretischen Kenntnisse aufrechterhalten werden kann; denn ein im *Grundzustand* befindliches Atom, welches keine Strahlung aussendet, korrespondiert offenbar weniger mit einem schwingenden, als gerade mit einem nicht schwingenden klassischen Oszillator; über diesen Umstand darf man sich nicht dadurch hinwegtäuschen lassen, daß nach den älteren Modellvorstellungen das Elektron im Grundzustand des H-Atoms eine Kreisbahn vollführt.

Trotzdem möchten wir es für nicht unwahrscheinlich halten, daß ein Elektron auch von einem im Grundzustand befindlichen Atom in der von Debye erörterten Art abgestoßen wird. Man wird jedoch nicht daran zweifeln, daß diese Abstoßung vermittelt wird durch einen Vorgang, der in Analogie zum klassischen Verhalten des in Mitschwingung versetzten Elektrons eine Ausstrahlung des Elektrons (genauer: eine Wahrscheinlichkeit für eine Ausstrahlung) bedingt. Die Energie dieser Ausstrahlung wird klassisch offenbar zum Teil vom Atom geliefert, muß aber quantentheoretisch aus der kinetischen Energie des Elektrons allein entnommen werden. Entsprechend unserer früheren Überlegungen ist danach zu schließen, daß auch die Debyesche Abstoßung für sehr langsame Elektronen wesentlich geringer wird als klassisch zu erwarten wäre.

---

[1]) Debye, P.: Phys. Zeitschr. Bd. 22, S. 302. 1921; auch Zwicky, F.: Ebenda Bd. 24, S. 171, 1923.

§ 3. Zusammenstöße sehr langsamer Elektronen mit Atomen und Molekülen.

Die Kenntnis der freien Weglänge der Elektronen gibt uns Aufschluß über die Zahl der Zusammenstöße mit den Elektronen und Molekülen, jedoch nicht über die Art der Zusammenstöße. Hierüber sind wiederum indirekte Schlüsse möglich aus dem Erscheinungsgebiet der Gasentladung und auch der Elektrolyse, sowie direkte durch entsprechende Einzeluntersuchungen. Wir entnehmen aus den Ergebnissen der Gasentladung und Elektrolyse vorläufig nur die Tatsache, daß wir zu unterscheiden haben zwischen solchen Atomen und Molekülen, die mit langsamen Elektronen gewissermaßen reagieren, d. h. sie zu ihrem Elektronenbestand hinzuaddieren und dadurch negative Ionen bilden können, und solchen, die in ihrem Normalzustand keine Elektronen anzulagern vermögen. Die ersteren besitzen eine *Elektronenaffinität*, die letzteren nicht. Der Schluß liegt nahe, daß bei Zusammenstößen von sehr langsamen freien Elektronen mit Atomen ohne Elektronenaffinität nur eine *Reflexion* in Frage kommen kann, während bei den elektroaffinen Gasen Anlagerung der Elektronen unter Bildung negativer Ionen neben Reflexion auftreten wird. Wir kommen auf diesen Bindungsprozeß später zurück (Kap. 6, § 6).

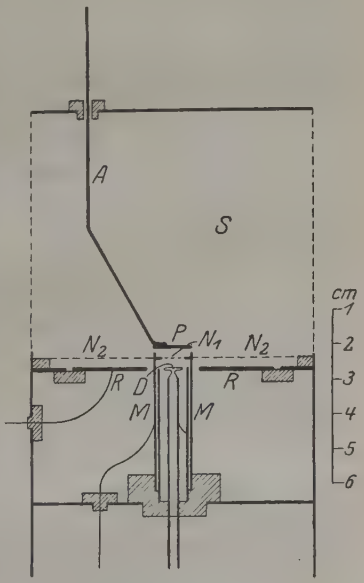


Abb. 8.

Der Nachweis der Reflexion langsamer Elektronen an Atomen und Molekülen wurde von Franck und Hertz[1]) mit folgender Versuchsanordnung erbracht:

Die vom Glühdraht D siehe Abb. 8 ausgehenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld zwischen D und dem Netz N_1 be-

[1]) Franck, J. u. Hertz, G.: Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 15, S. 373. 1913.

schleunigt und treten durch die Maschen in den allseitig metallisch geschützten Raum S ein. Die Metallwände von S befinden sich dabei auf dem gleichen Potential mit dem Netz N_1. Der Gasdruck wird so einreguliert, daß die freie Weglänge größer als der Abstand $D—P$, aber mehrmals kleiner als die nächste Entfernung von N_1 zu den Seitenwänden und dem Deckel von S war. Elektronen, die aus dem Raume S zurückgeworfen werden, können daher nicht an den Metallteilen, sondern nur an den Gasmolekülen reflektiert sein, wenn die Hilfselektrode P durch einen Schliff zur Seite gedreht ist. Zur größeren Sicherheit waren alle Metallteile berußt, was nach den Erfahrungen von O. v. Bayer[1]) die Reflexion an den Metallwänden verhindert. Zur Untersuchung der aus dem Raum S zurückgeworfenen Elektronen diente der durch das Platindrahtnetz N_2 und die ringförmige Auffangplatte R gebildete Kondensator; in ihm wird nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes die Energieverteilung der reflektierten Elektronen gemessen. Die Energieverteilung der Primärelektronen wurde wieder nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes zwischen der Hilfselektrode P und dem Netz N_1 gemessen, wobei nunmehr natürlich P in einem möglichst kleinen Abstand direkt vor dem Netz N_1 stand.

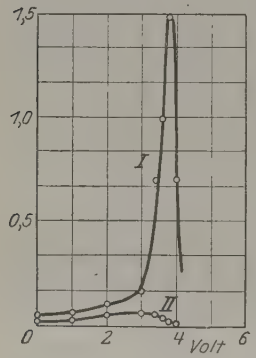


Abb. 9.

Abb. 9 gibt ein Beispiel der in Helium bei 0,083 mm und einer beschleunigenden Spannung von 4 Volt gewonnenen Resultate. Der obere Kurvenzug gibt die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen, der untere Kurvenzug die (scheinbare) der reflektierten Elektronen. Letztere ist stark entstellt, da die reflektierten Elektronen im allgemeinen schief durch das Netz hindurchtreten und somit zum größten Teile durch eine wesentlich kleinere Potentialdifferenz gehindert werden, den Ring R zu erreichen, als ihrer Voltgeschwindigkeit entspricht. Berechnet man überschlagsmäßig die Zahl der Elektronen, die bei gegebenem Primärstrom den Ring erreichen sollten, wenn jeder Zusammenstoß eines

[1]) Bayer, O. v.: Phys. Zeitschr. Bd. 13, S. 485. 1912.

Elektrons mit einem Heliumatom zur Reflexion führt, so sieht man, daß dieser Wert gut mit dem gemessenen übereinstimmt. Ferner ergibt eine rechnerische Entzerrung der gemessenen Energieverteilung, daß die Kurve der Energieverteilung derjenigen der Primärelektronen sehr ähnlich ist. Man hat daraus zu schließen, daß der Energieverlust der Elektronen klein ist, verglichen mit der Energie, die die Elektronen besitzen. Die Genauigkeit reicht jedoch nur aus, um anzugeben, daß der Energieverlust nicht größer sein kann als einige Prozent. Wie nach der Besprechung der in anderen Gasen gewonnenen Resultate ausgeführt wird, genügt dies Resultat nicht zur Entscheidung der Frage, ob hier die Gesetze des elastischen Stoßes anzunehmen sind.

Abb. 10 zeigt das Resultat analoger Messungen in Wasserstoff. Hier weist die Kurve der reflektierten Elektronen geringe aber typische Unterschiede gegenüber der im Helium gewonnenen auf, aus denen hervorgeht, daß die Energie der reflektierten Partikel im Mittel kleiner ist als die der primären. Ganz ähnliche Resultate erhielt Baerwald[1]) in einer neueren Arbeit über das Verhalten des Wasserstoffs. Seine Versuchsanordnung unterscheidet sich von der besprochenen im wesentlichen nur dadurch, daß das Netz D sich nur vor dem Glühdraht befindet, während die ringförmigen Auffangplatte keinen Netzschutz hat.

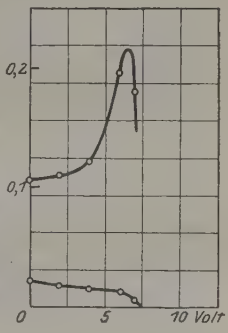


Abb. 10.

Noch viel stärker macht sich die Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung in der Kurve der reflektierten Elektronen gegenüber der Kurve der Primärelektronen bei den Untersuchungen von Franck und Hertz über Sauerstoff bemerkbar. In diesem Fall ist die Reflexion insgesamt schwach und die Geschwindigkeitsverteilung der reflektierten Teilchen zeigt nur sehr kleine Voltgeschwindigkeiten an. Der damals von Franck und Hertz und neuerdings auch von Baerwald (für Wasserstoff) gemachte Schluß, daß die Reflexion an diesen zweiatomigen Gasen mit Energieverlust verbunden ist, und daß dieser Energieverlust mit wachsender Elektronenaffinität des Gases zunimmt, scheint uns nicht bündig; man hat nämlich auch daran zu denken, daß in dem

[1]) Baerwald, H.: Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 829. 1925.

Gase mit Elektronenaffinität im Bündel der primären Partikel sich in einem mit der Elektronenaffinität steigenden Maße *negative Ionen* befinden. Ihre Anwesenheit würde sich in der Geschwindigkeitsverteilung der Primärteilchen nicht bemerkbar machen, da die freie Weglänge der negativen Ionen immer noch größer ist als der Abstand D—P, wohl aber würde sie einen starken Einfluß auf die Energieverteilung der reflektierten Teilchen haben müssen, da die negativen Ionen gleiche Masse haben wie die getroffenen Moleküle und infolgedessen merkliche Bruchteile ihrer kinetischen Energie bei den Zusammenstößen verlieren. In der Anordnung von Baerwald[1]) kommt noch die Möglichkeit hinzu, daß negative Ionen, die den Elektronen beigemischt sind, im Bremsfeld, das bei ihnen sich über den ganzen Reflexionsraum hin erstreckt, Zusammenstöße erleiden. Ihre Zahl kann für den Primärstrom und den Strom der reflektierten Partikel dann ebenfalls verschieden groß sein.

Dagegen verliert ein elastisch stoßendes Elektron nur einen kleinen Bruchteil seiner Energie. Zur Durchführung der elementaren Rechnung haben wir zu bedenken, daß die kinetische Energie des Elektrons sehr groß gegenüber derjenigen der Gasmoleküle ist. Z. B. haben im Falle der abgebildeten Heliumkurven die Elektronen 4 Volt durchfallen, während die Wärmebewegung der Atome bei Zimmertemperatur einer mittleren Energie von 0,03 Volt entspricht. Daher dürfen wir die Geschwindigkeiten der Atome vor dem Stoß vernachlässigen. Die Geschwindigkeit des Atoms nach dem Stoß sei v'; φ sei der Winkel, den die Bahn des Elektrons vor dem Stoß mit der Bahn nach dem Stoß bildet; v_1, v_2 seien die Geschwindigkeiten des Elektrons vor und nach dem Stoß, die beide angenähert gleich, etwa gleich v sind.

Der Energiegewinn des Atoms beim Stoß und damit der Energieverlust des Elektrons ist dann, wie sich aus dem Impulssatz ergibt

$$\frac{M v'^2}{2} = \frac{m^2}{2M}(v_1^2 + v_2^2 - 2 v_1 v_2 \cos\varphi) = \frac{m^2}{M} v^2 (1 - \cos\varphi), \quad (4)$$

wobei M die Atommasse ist. Da nun, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, nach einem elastischen Stoß zwischen Kugeln jede Richtung gleich wahrscheinlich ist, so wird man als

[1]) A. a. O., Fußnote 1 S. 35.

mittleren Energieverlust bei einer großen Anzahl von Stößen ansetzen

$$\frac{m}{2} v^2 \cdot \frac{m}{M} \int_0^{\pi} (1 - \cos\varphi) \sin\varphi \, d\varphi = 2 \frac{m}{M} \cdot \frac{m}{2} v^2 = k \cdot \frac{m}{2} v^2 . \quad (5)$$

Setzen wir die Werte von $m = 0{,}9 \cdot 10^{-27}$ g für ein Elektron und $M = 6{,}55 \cdot 10^{-24}$ g für ein Heliumatom ein, so erhalten wir, daß das Elektron beim elastischen Stoß an das Heliumatom im Mittel den $2{,}9 \cdot 10^{-4}$ Teil der vor dem Stoß vorhandenen Energie übertragen wird.

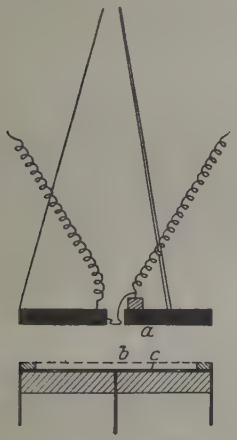


Abb. 11.

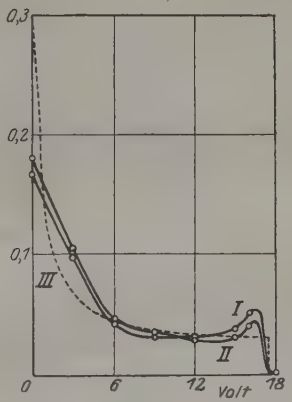


Abb. 12.

Wegen der Kleinheit des Energieverlustes, den ein Elektron hiernach beim elastischen Stoß erfährt, war es daher notwendig, genauere Methoden zu benutzen, um nachzuweisen, daß die Größenordnung des tatsächlichen Energieverlustes die berechnete nicht übersteigt. Sie beruhen darauf, daß man untersucht, ob der Energieverlust merklich wird, wenn man eine große Häufung der Zusammenstöße zuläßt. Franck und Hertz[1]) benutzten dazu die durch Abb. 11 dargestellte Anordnung).

Die Elektronenquelle ist ein Glühdraht, der im Zentrum einer Metallplatte a sitzt. Diese läßt sich mittels einer durch einen

[1]) Franck, J. u. Hertz, G.: Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 15 S. 613. 1913.

Schliff bedienten Aufhängung parallel zu sich selbst und zu dem Auffangkäfig b c verschieben. Der Druck ist so gewählt, daß die durch das Netz in den Auffänger tretenden Elektronen zwischen Netz und Auffangplatte möglichst keine Zusammenstöße machen. Die Messung besteht in der Aufnahme der Energieverteilung der Elektronen in Abhängigkeit vom Abstand a—b, wobei zwischen a und b eine konstante, die Elektronen beschleunigende Spannung gelegt wird.

Abb. 12 gibt diese Energieverteilung in Helium von 1,3 mm Druck bei einer beschleunigenden Spannung von 18 Volt. Der Abstand des Glühdrahtes von der Platte betrug 4 mm bei der einen Kurve und 18 mm bei der andern Kurve, so daß die Abstandsänderung zwischen den beiden Meßreihen das dreizehnfache der mittleren freien Weglänge der Elektronen bei diesem Druck betrug. Man sieht, daß die Kurvenform in beiden Fällen fast die gleiche ist. Dabei hat man zu bedenken, daß die Vermehrung der Zahl der Zusammenstöße bei Aufnahme der Kurve II gegenüber Kurve I eine ungeheuer große ist wegen der vielfachen Reflexionen, die die Elektronen erfahren. Wir kommen hierauf weiter unten zurück. Als Kurve III ist ein Linienzug gestrichelt eingezeichnet, der bis auf ganz kleine Abweichungen mit Kurve I und II identisch ist. Er dient zum Nachweis dafür, daß die scheinbare Energieverteilung bei den gemessenen Kurven sich sehr gut durch die Annahme wiedergeben läßt, daß die Elektronen mit einer einheitlichen Geschwindigkeit am Drahtnetz ankommen, deren Geschwindigkeitsrichtungen gleichmäßig über alle Winkel einer Halbkugel verteilt sind. Die gestrichelte Kurve stellt die unter diesen Bedingungen theoretisch zu erwartende Kurve dar, wenn alle Elektronen als 17-Volt-strahlen in den Kondensator eintreten.

Diese Tatsache ergibt sich aus einer Rechnung von G. Hertz[1]), die wir hier durchführen wollen. Wir bezeichnen mit v die Geschwindigkeit der Elektronen, mit v_x die Geschwindigkeit in der x-Richtung senkrecht zur Netzfläche und mit φ den Winkel der Bewegungsrichtung mit der x-Richtung. Dann ist $\cos\varphi = \frac{v_x}{v}$. Die Zahl der Elektronen, deren Bahnrichtung mit der x-Achse einen Winkel zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ bildet, ist

$$N(\varphi)\,d\varphi = N \sin\varphi\,d\varphi\,. \qquad (6)$$

[1]) Hertz, G.: Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 19, S. 268. 1917.

Die Zahl der Elektronen, deren Geschwindigkeitskomponente in der x-Richtung zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegt, ist

$$N(v_x)\,dv_x = N \cdot \frac{dv_x}{v} \tag{7}$$

die Potentialdifferenz P, die ein Elektron dank seiner kinetischen Energie $\frac{m}{2} v_x^2$ noch zu überwinden vermag, ist $P \cdot e$. Ersetzen wir v_x durch P, so ist die Zahl der Elektronen, die eine Gegenspannung, die zwischen P und $P + dP$ liegt, gerade noch zu überwinden vermögen:

$$N(P)\,dP = \frac{N\,dP}{2\sqrt{P \cdot V}}. \tag{8}$$

In der Gleichung bedeutet V die Voltgeschwindigkeit des Elektrons: $\frac{m}{2} v^2 = Ve$. Die in den Kurven I und II aufgetragenen Größen sind aber nichts anderes als die Werte $\frac{N(P)}{N}$ als Funktion der entgegengeschalteten Spannung; ihre Übereinstimmung mit der Kurve

$$\frac{N(P)}{N} = \frac{1}{2\sqrt{P \cdot V}}, \tag{9}$$

in welcher $V = 17$ Volt gesetzt ist (III), zeigt daher, daß alle Elektronen eine Geschwindigkeit von 17 Volt besitzen und in allen möglichen Richtungen in den Kondensator eintrete. Die kleinen Abweichungen der Kurvenform zeigen nur an, daß noch eine schwache Vorzugsrichtung der Geschwindigkeiten in der x-Richtung vorliegt, und daß für die fast tangential zur Fläche des Netzes in den Kondensator eintretenden Elektronen wegen ihres langen Weges zur Auffangeplatte von der Einwirkung von Zusammenstößen nicht vollkommen abzusehen ist. Die Differenz zwischen der angelegten beschleunigenden Spannung und der somit gefundenen Geschwindigkeit der Elektronen ist vermutlich nicht reell, sie mag mit Kontaktpotentialdifferenzen im Kondensator ab oder bc zusammenhängen. Um von diesen Wirkungen frei zu sein, sind ja gerade je zwei Kurven in verschiedenem Abstande aufgenommen. Diese zeigen gegeneinander und gegen die Kurve 3 nur so geringe Differenzen, wie sie durch die besprochenen Fehlerquellen und durch

nicht vollkommen auszuschließende Verunreinigung des Gases erklärt werden können. Wir dürfen also schließen, daß eine Zahl von Zusammenstößen, wie sie die Elektronen auf dem Wege von *a* nach *b* unter den angegebenen Bedingungen von Abstand, Druck usw. erfahren haben, keine die Beobachtungsfehler überschreitenden Energiedifferenzen gegenüber den frei fallenden Elektronen ergeben. Wegen Berechnung der Stoßzahl verweisen wir auf den nächsten Paragraphen. Hier genügt das Resultat, daß in unserem Falle die Stoßzahl im elektrischen Feld viele Tausend Stöße betragen hat, ohne daß der Energieverlust merklich wurde.

Nachweisbar wird er bei Zusammenstößen von Elektronen mit Helium erst durch ein Verfahren, das in den nächsten Kapiteln bei der Anregung von *Quantensprüngen* durch Elektronenstoß näher besprochen wird, so daß hier einige Andeutungen genügen. Während, wie wir sehen, die langsamen Elektronen, die in nicht zu dichtem Heliumgas beschleunigt werden, praktisch die gleiche Geschwindigkeit erwerben wie die im Vakuum durch das gleiche Feld beschleunigten, zeigen die Elektronen von einer kritischen Geschwindigkeit an ein vollkommen anderes Verhalten. Sobald die kinetische Energie diejenige übersteigt, die genügt, um beim Zusammenstoß mit dem Helium einen Quantensprung dieses Atoms anzuregen, treten Zusammenstöße auf, bei denen die kinetische Energie der Elektronen umgesetzt wird in *innere Energie* des Atoms. Die Stöße werden also *unelastisch*. Ist z. B. in der oben benutzten Anordnung, Abb. 11, die Beschleunigungsspannung gleich oder wenig größer als die der kritischen Spannung, so verlieren die Elektronen gerade vor dem Netz ihre kinetische Energie und treten als Nullvoltstrahlen in den Kondensator ein. Übersteigt die angelegte Spannung die kritische um einen festen Betrag V, so treten die Elektronen als V-Voltstrahlen durch das Netz hindurch.

Abb. 13 zeigt einen Fall, in dem die Beschleunigungsspannung von 25 Volt die kritische Spannung 19,8 Volt um 5,2 Volt übertrifft. Man sieht, daß jetzt praktisch nur Elektronen mit Geschwindigkeiten bis etwa 6 Volt vorhanden sind. (Leicht deutbare Abweichungen der Kurvenform von der theoretischen sollen an dieser Stelle übergangen werden.)

Untersuchen wir nun die Elektronengeschwindigkeit als Funktion der beschleunigenden Spannung, so wird sie periodisch

auf Null zurückgehen, wobei der Abstand der Perioden gleich der kleinsten Anregungsspannung wird. Wählen wir dagegen den Gasdruck so hoch, daß die vielfachen winzigen Energieverluste beim elastischen Stoß nicht mehr zu vernachlässigen sind, so muß der erste unelastische Stoß zu höheren Voltwerten rücken. Gleichzeitig wird auch die strenge Periodizität aufhören, da die Stoßzahlen auf dem jeweiligen Beschleunigungswege der Elektronen von 0 Volt bis 19,8 Volt von der elektrischen Feldstärke abhängig sind. Aus Gründen, die später zu besprechen sind, markieren sich nun besonders in Helium in gewöhnlichen Stromspannungskurven, die man z. B. zwischen einem Glühdraht und einer kalten Elektrode aufnimmt, die Volt-Werte, bei denen die kritischen Geschwindigkeiten erreicht werden, durch Unstetigkeiten in der Kurve. Diese werden also bei relativ niederen Drucken an den Stellen liegen, an denen die Beschleunigungsspannung ein ganzzahliges Vielfaches der Anregungsspannung ist. Mit wachsendem Druck wird die erste Unstetigkeit zu höheren Voltwerten sich verschieben und die weiteren verlieren ihren streng periodischen Charakter.

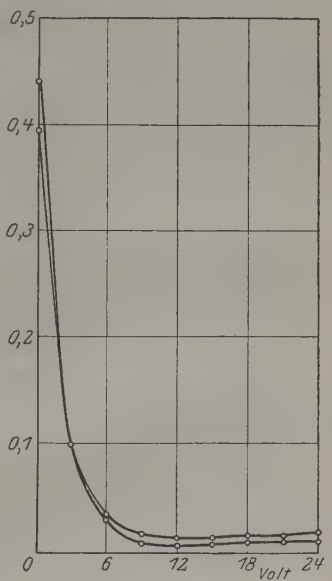


Abb. 13.

Abb. 14, die einer Arbeit von Benade und Compton[1]) entnommen ist, gibt ein Beispiel solcher Messungen, die den erwarteten Effekt deutlich zeigen. Eine Theorie, die die Bewegung der Elektronen in einem Gase ohne Elektronenaffinität bei Anwesenheit eines äußeren Feldes zu berechnen gestattet, muß es erlauben, aus diesen Verschiebungen den mittleren Energieverlust beim Stoß zu berechnen. Hertz und später Benade und Compton haben solche Rechnungen durchgeführt, die aber, wie Hertz[2]) neuerdings gezeigt hat, auf zu idealisierten Annahmen

[1]) Benade, J. M. u. Compton, K. T.: Phys. Rev. Bd. 11, S. 184. 1918.
[2]) Hertz, G.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 32, S. 298. 1925. Vgl. auch Fokker, A. D.: Physica Bd. 5, S. 334. 1925.

beruhen, um eine Auswertung zu gestatten. Eine teilweise Neuberechnung ist jedoch nach einer neuen theoretischen Untersuchung von HERTZ möglich, auf die wir ausführlich im nächsten Paragraphen eingehen. Ihre Anwendung auf unseren Fall ergibt für den oben eingeführten Koeffizienten k des mittleren Energieverlustes [Gleichung (5)] Werte, die je nach den verschiedenen benutzten Verschiebungen zwischen $k = 3 \cdot 10^{-4}$ und $k = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ schwanken, während, wie oben erwähnt, für den elastischen Stoß $k = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ zu erwarten wäre. Als freie Weglänge ist dabei der sich aus den RAMSAUERschen Werten ergebende Mittelwert genommen. Danach erfolgt der Stoß zwischen langsamen Elektronen und Heliumatomen zum mindestens sehr angenähert nach den Gesetzen des elastischen Stoßes.

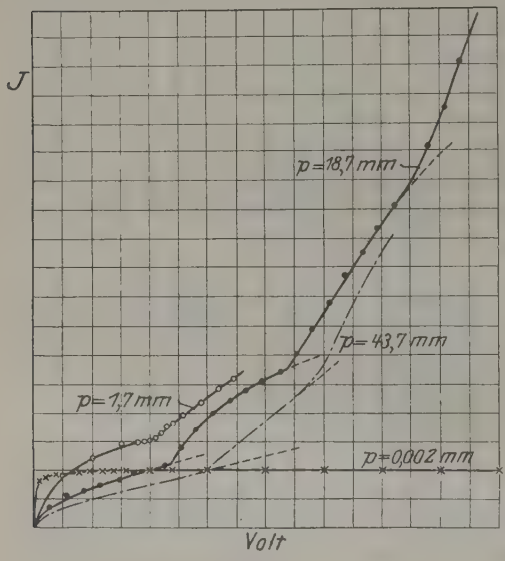


Abb. 14.

Die Summe der Erfahrungen über Zusammenstöße der Elektronen mit anderen Edelgasen und mit Metalldämpfen zeigt, daß bei allen Gasen und Dämpfen ohne Elektronenaffinität die Stöße der sehr langsamen Elektronen ebenfalls elastisch erfolgen. Nur ist bei diesen schwereren Gasen, bei denen nach dem Impulssatz die Energieverluste beim elastischen Stoß noch wesentlich kleiner werden als beim Helium, die Stoßhäufung nicht so weit geführt worden, daß man die kleinen Energieverluste nachweisen konnte. Mancherlei experimentelle Unterlagen zu dem hier Behaupteten finden sich in den Kapiteln über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß.

Wir wollen nun noch kurz darauf eingehen, daß den eben

besprochenen Messungen analoge Untersuchungen durchgeführt sind über die Bewegung von Elektronen im elektrischen Feld bei Zusammenstößen mit mehratomigen Gasen mit Elektronenaffinität. Leider hat sich bisher aus ihnen, ebensowenig wie bei den besprochenen Untersuchungen über direkte Reflexion, eine Entscheidung der schon oben diskutierten Frage ergeben, ob Reflexion mit Energieverlust an solchen Molekülen vorkommt, oder ob der Energieverlust nur ein scheinbarer ist, der durch das Auftreten von negativen Ionen vorgetäuscht wird. Als ein Beispiel solcher Versuche bringen wir Resultate von Franck und Hertz[1]) die mit der Versuchsanordnung der Abb. 11 erhalten sind, wenn statt Helium

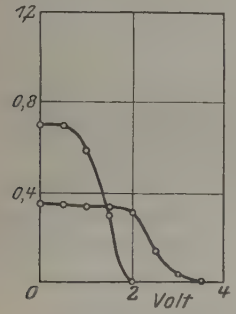


Abb. 15.

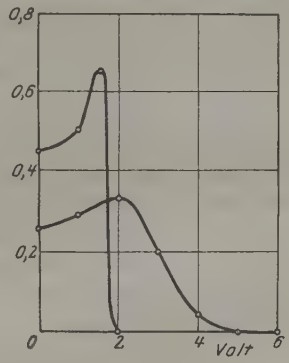


Abb. 16.

Wasserstoff oder Sauerstoff sich in der Apparatur befindet. Die Kurven sind in gleicher Weise zu lesen wie oben.

Abb. 15 zeigt die Energieverteilung zweier in Wasserstoff aufgenommener Kurven, zwischen denen die Änderung des Abstandes vom Glühdraht zum Netz das achtfache der mittleren freien Weglänge beträgt. Sie zeigt eine Verminderung der Maximalenergie um 2 Volt an. Abb. 16 zeigt, daß bei entsprechenden Kurven in Sauerstoff der scheinbare Energieverlust noch wesentlich größer ist.

Bei der Deutung haben wir zu bedenken, daß bei dieser Versuchsanordnung häufig Anlagerung von Elektronen an die Moleküle, also Bildung negativer Ionen erfolgt und daß diese wiederum im elektrischen Felde beschleunigt werden. Die Ionen können

[1]) Franck, J. u. Hertz, G.: Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 15, S. 613. 1913.

nicht nur bei elastischen Zusammenstößen mit anderen Molekülen ihre kinetische Energie in Translations-, Schwingungs- und Rotationsbewegung umsetzen, sondern sie können auch wieder selbst in Moleküle und freie Elektronen dissoziiert werden. Alle diese Effekte wirken im gleichen Sinne wie eine Reflexion mit Energieverlust. Eine Durchführung neuer Versuche unter Bedingungen, die die verschiedenen Effekte zu trennen gestatten, ist daher wünschenswert.

§ 4. Theorie von Hertz über die Bewegung langsamer Elektronen in Gasen ohne Elektronenaffinität.

Die Bewegung von Elektronen in einem Gase bei Anwesenheit eines äußeren Feldes ist von G. Hertz[1]) theoretisch untersucht für den Fall elastischer Zusammenstöße unter der weiteren Annahme, daß die Elektronen bei den Zusammenstößen *keinen Energieverlust* erleiden. Dieses letztere wird, wenn die Geschwindigkeit der Elektronen groß ist, gegen die thermische Geschwindigkeit der Gasatome mit um so größerer Annäherung der Fall sein, je größer die Masse M der Atome gegenüber der Elektronenmasse m ist. Zu den gleichen Ergebnissen wie Hertz ist Fokker[2]) gelangt durch eine Methode, die sich an die Boltzmannsche Methode der kinetischen Gastheorie anschließt. Wir folgen hier den Ausführungen von Hertz.

Die Richtungsänderungen der Elektronen durch die Zusammenstöße sollen mit gleicher Wahrscheinlichkeit über den vollen Raumwinkel 4π verteilt sein, wie es sicher der Fall ist, wenn die Atome als kugelförmig angenommen werden. Weiterhin soll die Dichte der Elektronen so gering sein, daß ein merklicher Einfluß der *Raumladungen* auf die Potentialverteilung nicht vorhanden ist. Endlich soll die durch das äußere Feld bewirkte Energieänderung eines Elektrons beim Durchlaufen seiner mittleren freien Weglänge klein sein gegen die Gesamtenergie des Elektrons. Da die Energie eines Elektrons durch die Zusammenstöße nicht geändert wird, ist sie eine Funktion des Ortes; das Problem soll vereinfacht werden durch die Annahme, daß an einem gegebenen Orte alle Elektronen die *gleiche* Energie besitzen.

---

[1]) Hertz, G.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 32, S. 298. 1925.
[2]) Fokker, A. D.: Physica Bd. 5, S. 334. 1925.

Wir betrachten einen Bereich, in dem das Feld homogen ist; die Feldstärke $\mathfrak{E}$ sei entgegengesetzt der Richtung der x-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Durch das Flächenelement df, welches im Ursprung des Koordinatensystems senkrecht zur x-Achse liegt, werden in der Zeiteinheit im allgemeinen ungleich viele Elektronen in positiver und in negativer Richtung hindurchtreten. Den Überschuß der in positiver Richtung bewegten nennen wir $N df$. Die Anzahl der Elektronen, welche ihren letzten Zusammenstoß im Volumelement $d\sigma$ erlitten haben, bevor sie durch df hindurchtreten, setzt Hertz nach den gemachten Voraussetzungen an in der Form:

$$dN df = n\, d\sigma \cdot e^{-\frac{s}{\lambda}} \cdot \frac{d\omega}{4\pi}. \tag{10}$$

Darin ist n die Anzahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit in der Volumeinheit am Orte des Volumelementes $d\sigma$. Ferner ist s die Länge der parabolischen Bahn von $d\sigma$ bis df und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Durch $d\omega$ ist der körperliche Winkel bezeichnet, welchen die Anfangsrichtungen aller derjenigen von einem Punkt in $d\sigma$ ausgehenden Elektronenbahnen ausfüllen, welche durch df hindurchgehen; das Vorzeichen von $d\omega$ soll positiv oder negativ genommen werden, je nachdem, ob die Elektronen aus $d\sigma$ in positiver oder negativer Richtung durch df hindurchgehen. Wir erhalten dann

$$N df = \int d\sigma \cdot n\, e^{-\frac{s}{\lambda}} \cdot \frac{d\omega}{4\pi} \tag{11}$$

durch Integration über den ganzen Raum. Die Größen n, s, $d\omega$ müssen nun weiter in ihrer Abhängigkeit vom Volumelement $d\sigma$ untersucht werden.

Ist ϱ die Elektronendichte, v die Geschwindigkeit der Elektronen, von der wir oben annahmen, sie sei zwar von Ort zu Ort verschieden, aber an jedem Orte für alle Elektronen gleich, so gilt (da wir Wechselwirkungen der Elektronen untereinander wegen der vorausgesetzten Kleinheit von ϱ nicht berücksichtigen):

$$n = \frac{\varrho v}{\lambda}. \tag{12}$$

Darin entwickeln wir ϱ und v nach Potenzen der Koordinate x (von y, z sind sie offenbar unabhängig). Da nach Voraussetzung die Änderung von v auf der Weglänge λ klein gegen v ist, brauchen

wir bei der Potenzentwicklung von v nur bis zu den linearen Gliedern in x zu gehen. Indem wir das gleiche für ϱ tun, erhalten wir

$$n = \frac{\varrho_0 v_0}{\lambda}(1 + q x), \tag{13}$$

worin ϱ_0, v_0 die Werte für $x = 0$ bezeichnen und

$$\frac{1}{\varrho}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_0 + \frac{\gamma}{{v_0}^2} = q, \qquad \gamma = \mathfrak{E}\frac{e}{m} \tag{14}$$

gesetzt ist.

Die Weglänge s kann wegen der vorausgesetzten relativen Kleinheit der Geschwindigkeitsänderung auf einer Strecke λ ersetzt werden durch den Abstand r vom Koordinatennullpunkt bis $d\sigma$. Wählen wir jetzt als $d\sigma$ das ringförmige Gebiet, für welches x zwischen x und $x + dx$ und r zwischen $r + dr$ liegt, und dessen Größe mithin gleich $2\pi r dx dr$ ist, so haben wir für $d\omega$, wie eine geometrische Betrachtung zeigt, zu setzen

$$d\omega = -\frac{df}{r^3}[x - \delta(x^2 + r^2)]; \qquad \delta = \frac{\gamma}{2{v_0}^2}. \tag{15}$$

Dabei sind gemäß unseren Voraussetzungen die höheren Potenzen von δ vernachlässigt worden.

Danach erhalten wir aus (1):

$$\left.\begin{aligned} N = -\frac{\varrho_0 v_0}{2\lambda}\int_0^\infty dr \int_{-r}^{+r} dx \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r^2}[x - \delta r^2 + (q - \delta)x^2 - q\,\delta x(r^2 + x^2)] \\ -\frac{\varrho_0 v_0 \lambda}{3}(q - 4\delta) = -\frac{\varrho_0 v_0 \lambda}{3}\left[\frac{1}{\varrho_0}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_0 - \frac{\gamma}{{v_0}^2}\right], \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

oder, wenn wir den Index 0 fortlassen:

$$N = \frac{1}{3}\frac{\varrho\gamma\lambda}{v} - \frac{v\lambda}{3}\frac{d\varrho}{dx}. \tag{17}$$

Die Geschwindigkeit $\bar{v}$, mit der ein Elektron im Mittel fortschreitet, ist also

$$\bar{v} = \frac{N}{\varrho} = \frac{1}{3}\frac{\gamma\lambda}{v} - \frac{1}{3}\frac{v\lambda}{\varrho}\frac{d\varrho}{dx}. \tag{18}$$

In der oben erwähnten älteren Arbeit hat Hertz diese mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit berechnet unter der Annahme, daß die *Diffusion* der Elektronen vernachlässigt werden könne; die mittlere Verschiebung wurde dabei in der Weise bestimmt, daß über die auf

den freien Weglängen unter dem Einfluß des Feldes frei durchfallenden Stücke gemittelt und summiert wurde. Dabei ergab sich $\bar{v} = \frac{\gamma\lambda}{v}$; es darf also die Annahme einer zu vernachlässigenden Diffusion *nicht* gemacht werden.

Wir nehmen nun an, daß wir ein homogenes Feld haben zwischen einer Elektronen emittierenden Platte A in der y, z-Ebene und einer dazu parallelen Platte B im Abstand $x = a$. Dann ist N gleichzeitig die Anzahl der von der Oberflächeneinheit von A in der Zeiteinheit abgegebenen Elektronen. Es ergibt sich mit $\gamma dx = v dv$:

$$-\frac{d\varrho}{dv} + \frac{\varrho}{v} = \frac{3N}{\gamma\lambda}; \tag{19}$$

das ist für *konstantes* N die Differentialgleichung des *stationären* Vorganges. Integriert ergibt sie

$$\varrho = -\frac{3N}{\gamma\lambda} v \log v + \text{const.} \tag{20}$$

Nehmen wir an, daß die Elektronen die Platte A mit der Anfangsgeschwindigkeit Null verlassen, so wird mit $v^2 = 2\gamma x$:

$$\varrho = \frac{3N}{\lambda}\sqrt{\frac{x}{2\gamma}} \log\frac{a}{x}, \tag{21}$$

wenn die Integrationskonstante so gewählt wird, daß ϱ für $x = a$ (ebenso, wie für $x = 0$) verschwindet. Die Zahl der Zusammenstöße, welche ein Elektron in dem Gebiete zwischen x und $x + dx$ im Mittel erleidet, ist

$$\nu\, dx = \frac{\varrho}{N} \cdot \frac{v}{\lambda} dx = \frac{3x}{\lambda^2} \log\frac{a}{x} \cdot dx; \tag{22}$$

die mittlere Stoßzahl beim Durchlaufen des ganzen Weges von $x = 0$ bis $x = a$ wird danach $\frac{3}{4} \cdot \frac{a^2}{\lambda^2}$.

In Wirklichkeit werden die Elektronen bei den elastischen Stößen Energiebeträge verlieren, die im vorigen Paragraphen zu $k\frac{mv^2}{2}$ mit $k = 2\frac{m}{M}$ im Mittel berechnet sind. Man wird nun den mittleren gesamten Energieverlust eines Elektrons auf dem Wege von $x = 0$ bis $x = a$ in erster Annäherung bestimmen können, indem man die unter der Annahme eines verschwindenden Energie-

verlustes abgeleitete Formel für die Anzahl der Stöße zwischen x und $x + dx$ benutzt, und annimmt, daß das Elektron zwischen x und $x + dx$ im Mittel den Energiebetrag $k \cdot \frac{mv^2}{2} \cdot v\,dx = k \cdot m\gamma x \cdot v\,dx$ verliert. Der ganze mittlere Energieverlust wird in erster Annäherung gegeben durch das Integral

$$\Delta E = k \cdot \frac{3\,m\gamma}{\lambda^2} \int_0^a x^2 \log \frac{a}{x} \cdot dx = k \cdot \frac{m\gamma a^3}{3\,\lambda^2}. \qquad (23)$$

Wir können nun aus den Versuchsergebnissen von Benade und Compton[1]) das Potential V^* entnehmen, welches unter gegebenen Bedingungen zwischen A und B angelegt werden muß, um dem Elektron nach Durchlaufen des Abstandes AB die Energie $V = 19{,}8$ Volt der ersten Anregung des Heliumatoms zu verschaffen. Die Formel (23) ergibt für diese Größen, wenn wir die Gl. (3) in § 2 beachten, die Beziehung

$$V^* - V = \frac{1}{3} k V^* \cdot a^2 (\pi r^2 n)^2 = \frac{1}{3} k V^* \cdot (pa)^2 \left(\frac{\pi r^2 n}{p}\right)^2; \qquad (24)$$

darin bedeutet n jetzt wieder die Anzahl der Gasatome im ccm und p den Druck des Gases. Für das Verhältnis $\frac{\pi r^2 n}{p}$ soll nach der Ramsauerschen Kurve, Abb. 3, S. 20 ein konstanter Wert 10 eingesetzt werden. Nach dieser Wahl werden wir eher eine Vergrößerung als eine Verkleinerung des aus (24) berechneten Wertes von k gegenüber dem wirklichen Werte zu erwarten haben, jedoch höchstens etwa um einen Faktor 4. Offenbar können wir die Formel (24) strenggenommen nur dann anwenden, wenn $V^* - V$ einen kleinen Bruchteil von V^* beträgt; bei kleinen Werten von $V^* - V$ wird andererseits wieder die relative Genauigkeit der Werte geringer, so daß wir keine sehr genaue Konstanz der aus (24) berechneten Werte k verlangen können. Eine weitere Fehlerquelle entsteht aus dem Umstand, daß ein Teil der Elektronen bei B eine größere Voltgeschwindigkeit besitzen wird als die für unsere Formeln zu verwendende mittlere Geschwindigkeit. Man kann daher im besten Falle nur eine Übereinstimmung der Größenordnung zwischen den aus (24) mit den empirischen Daten errech-

[1]) A. a. O., Fußnote 1 auf S. 41.

neten Werten k und dem theoretischen $k = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ erwarten können. Entnimmt man aus den Angaben von Benade und Compton diejenigen Wertepaare von pa und V^*, bei denen $V^* - V < 10$ Volt ist, und schließt man eins dieser Paare aus, bei dem ein Messungsfehler vorzuliegen scheint, da es einigen der anderen Wertepaare pa, V^* widerspricht, so erhält man für k acht Werte zwischen den Grenzen $k = 3 \cdot 10^{-4}$ und $k = 8 \cdot 10^{-4}$. Danach ist mit der zu erwartenden Genauigkeit die aus der Annahme elastischer Stöße gezogene Folgerung bestätigt.

Die Gl. (17) auf Seite 46, die im vorhergehenden zur Berechnung der Stoßzahl benutzt wurde, ist neuerdings von G. Hertz[1]) direkt für einen einfachen Fall experimentell geprüft worden. An einem Punkt in der Mitte zwischen zwei ebenen Platten wurden Elektronen mit einer bestimmten Geschwindigkeit v_0 erzeugt. Dies geschieht, indem an diese Stelle ein Kupferrohr von 3 mm äußerem Durchmesser angebracht wird, in dessen Achse ein Glühdraht gespannt ist. In der Mitte des Glühdrahtes befindet sich im Kupferrohr ein Schlitz von $^1/_2$ mm Weite. Wird zwischen Kupferrohr und Glühdraht eine beschleunigende Spannung V_0 gelegt, so treten aus dem Schlitz der Elektronen fast einheitlicher Geschwindigkeit aus, die dieser Potentialdifferenz V_0 entspricht. Die Elektronen werden auf die Platten hin, die sich in einem Abstand von 3 cm gegenüberstehen, weiter beschleunigt, wobei die Potentialdifferenzen zwischen dem Rohr und den Platten so gewählt werden, daß die Geschwindigkeiten, mit denen die Elektronen auf den Platten auftreffen v_1 und v_2 sind.

Das Verhältnis der Ströme $\frac{i_1}{i_2}$ läßt sich dann aus Gl. (17) der Seite 46 auf ganz ähnliche Weise ausrechnen, wie es dort für zwei ebene Platten geschehen ist, von denen die eine Elektronen emittiert. Es ergibt sich

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\log \frac{v_2}{v_1}}{\log \frac{v_0}{v_1}}. \qquad (25)$$

[1]) Hertz, G.: Phys. Zeitschr. Bd. 26, S. 868. 1925.

Unter Vernachlässigung der Anfangsgeschwindigkeit, mit der die Elektronen vom Glühdraht emittiert werden, können wir statt dessen schreiben

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{\log \frac{V_2}{V_1}}{\log \frac{V_0}{V_1}}, \tag{26}$$

wo V_1 und V_2 die Potentialdifferenzen zwischen dem Glühdraht und den Platten bedeuten.

In Abb. 17 ist dies Verhältnis für den Wert von $V_0 = 5$ Volt als Funktion von $V_2 - V_1$ in einer Kurve eingetragen, die mit dem Wort *theoretisch* bezeichnet ist. Ferner sind Meßreihen eingetragen, die in Neon von 1,5 mm Druck und Argon von 1 mm Druck und im Vakuum erhalten sind. Wenn es berechtigt wäre, die Energieverluste beim Zusammenstoß völlig zu vernachlässigen und wenn der Stoßquerschnitt unabhängig von der Geschwindigkeit wäre, so sollten die im Gas gewonnenen Kurven völlig mit der theoretischen übereinstimmen. Da beim Neon zum mindesten die letzte Voraussetzung ziemlich gut und die erstere annähernd erfüllt ist, so ergibt sich für Neon auch eine angenäherte Übereinstimmung. Bei Argon sind wegen der großen Abnahme der freien Weglänge mit der Geschwindigkeit die Abweichungen größer, jedoch weicht, was eine besonders starke Stütze der Hertzschen Theorie darstellt, die gemessene Kurve von der theoretischen im umgekehrten Sinne ab wie die Vakuumkurve. Es ergibt sich somit, daß Elektronen im gaserfüllten Raume, wenn sie elastische Zusammenstöße erleiden, in höherem Maße gegen die Richtung des elektrischen Feldes diffundieren können, als im Vakuum.

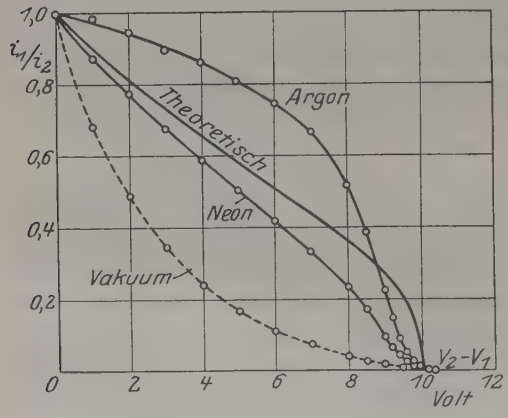


Abb. 17.

Zweites Kapitel.

Methoden zur Bestimmung kritischer Potentiale durch Elektronenstoß.

Die Tatsache, daß Elektronen unterhalb einer gewissen Geschwindigkeit elektropositiven Atomen keine innere Energie zu erteilen vermögen, zeigte uns bereits die Unzulänglichkeit der klassischen Vorstellungen zur Beschreibung der Stoßprozesse und gab einen ersten Beweis der fundamentalen Annahme der Quantentheorie, daß die innere Energie eines Atoms nur bestimmte diskrete Werte annehmen kann. Darüber hinaus ergeben sich aus dem genaueren Studium der Häufigkeiten elastischer Zusammenstöße Hinweise auf tiefere Gesetzmäßigkeiten der Quantenmechanik. Noch einfacher und schlagender sind die Bestätigungen, welche die Quantentheorie durch die experimentelle Untersuchung der *unelastischen*, unter *Energieaustausch* erfolgenden Zusammenstöße von Elektronen und Atomen bzw. Molekülen erhält. Diese Untersuchungen, deren Methoden und Ergebnisse wir in diesem und dem nächsten Kapitel besprechen, haben wesentlich zur Festigung der quantentheoretischen Überzeugungen beigetragen.

§ 1. Allgemeine Vorbemerkungen.

Das erste Ziel aller Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstöße ist die genaue Festlegung der Voltgeschwindigkeiten, bei denen eine Umwandlung von kinetischer Energie der Elektronen in quantenhaft aufgenommene innere Energie der getroffenen Atome oder Moleküle erfolgt, sowie die Bestimmung der dabei auftretenden Quantensprünge. Hierzu sind eine große Zahl von verschiedenen Methoden verwandt worden, die in den nächsten Paragraphen dieses Kapitels besprochen werden sollen. Die allen diesen Methoden gemeinschaftlichen experimentellen Aufgaben sind:

1. Die Herstellung einer Elektronenquelle, die eine genügende Zahl sehr langsamer Elektronen mit bekannter Geschwindigkeitsverteilung abgibt. Die Geschwindigkeitsverteilung soll sich dabei über einen möglichst engen Bereich erstrecken;

2. ist den Elektronen durch Anbringung elektrischer Felder und durch geeignetes Elektrodenmaterial jede gewünschte genau vorgegebene Geschwindigkeit zu erteilen und

3. muß dafür gesorgt werden, daß die Elektronen mit der erworbenen Geschwindigkeit an bestimmten Stellen der Apparatur gerade mit den Atom- oder Molekülen zusammenstoßen, deren Anregungsspannungen man untersuchen will. Diese Aufgaben sind zum Teil nur bei Anwendung großer Sorgfalt, zum Teil nur mit einer gewissen Annäherung zu lösen.

Zur Erzielung einer genügenden Zahl langsamer Elektronen sind bisher nur der lichtelektrische Effekt an Metallelektroden und die Elektronenemission glühender Körper benutzt worden. Beide Quellen genügen den gestellten Bedingungen nur angenähert.

Beim lichtelektrischen Effekt besitzen die schnellsten Elektronen eine Geschwindigkeit, die sich aus der Einsteinschen Beziehung

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = eV = h\nu - P$$

berechnet. In der Gleichung bedeutet $\frac{1}{2} m v^2$ die kinetische Energie der Elektronen und P die Abtrennungsarbeit eines in der Oberfläche gebundenen Elektrons vom Metall. Die Maximalgeschwindigkeit hängt also von der Frequenz ν des eingestrahlten Lichtes und dem Material der Elektrode ab. Die große Mehrzahl aller Metalle hat eine Abtrennungsarbeit, die größer als 3 Volt ist. Man erhält also bei ihnen erst einen lichtelektrischen Effekt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Diese wird aber erst möglich, wenn man entweder ein Fenster aus Quarz anbringt, oder das ganze Entladungsrohr aus Quarz herstellt. Der letztere Ausweg kommt verständlicherweise nur in seltenen Fällen bei sehr einfacher Elektrodenanordnung in Betracht. Der erstere bedingt die Notwendigkeit mit Kittungen zu arbeiten. Beim Arbeiten mit sehr reinen Gasen bedeuten Kittungen eine rechte Störung. Es ist dann nicht mehr möglich, die ganze Apparatur unter ständigem starken Erhitzen auszupumpen, um absorbierte und adsorbierte Gase zu entfernen. Daß selbst sehr geringe Verunreinigungen, Messungen von Anregungsspannungen unmöglich machen können, soll weiter unten besprochen werden. Ist die Anwendung der lichtelektrischen Auslösung von Elektronen notwendig, so wird man sich am besten helfen, indem man das zu untersuchende Gas durch geeignete Anordnungen langsam durch den Apparat hindurchströmen läßt. Eine Verwendung von Alkalimetallen, die auch bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine stärkere Elektronenemission ergibt, verbietet sich wegen der Unmöglichkeit, diese

Metalle ordentlich zu entgasen, ohne das Glas der Apparatur mehr oder weniger anzugreifen und ohne die übrigen Elektroden mit einem Beschlag von Alkali zu überziehen. Durch einen solchen Beschlag wächst die Gefahr der Auslösung von sekundären Elektronenquellen durch Streulicht und Aufprallen von Primärelektronen, so daß grobe Täuschungen entstehen können. In manchen Fällen verbietet sich die Anwendung von Alkalimetallen schon deshalb, weil selbst ihr geringer Dampfdruck störend wirkt, oder wegen ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit. Auch die Anwendung anderer elektropositiver Metalle mit kleinen Werten von P, wie z. B. Magnesium und Zink, ist nur unter bestimmten Bedingungen zulässig. Sie bedingt auf jeden Fall das Auftreten von merklichen Potentialdifferenzen gegenüber Elektroden aus anderem Material. Am besten ist es, edle Metalle, wie reines Kupfer, Nickel oder Platin zu verwenden, die sich gut ausglühen und entgasen lassen, den chemischen Einflüssen besser widerstehen und wie Nickel bzw. Platin gar nicht oder nur langsam amalgamieren. Als Lichtquelle kommt in diesem Falle fast nur die Quecksilberlampe in Frage, da sie verhältnismäßig konstant brennt und viel ultraviolettes Licht besitzt. Beleuchtung durch Funkenlicht kann abgesehen von der Inkonstanz leicht Störungen durch elektrische Schwingungen verursachen. Die maximale Geschwindigkeit der Elektronen liegt bei den edlen Metallen und Belichtung mit der Quecksilberlampe durch Quarz unterhalb 1 Volt. Da die große Mehrzahl der Elektronen eine wesentlich kleinere Anfangsgeschwindigkeit besitzt, so sind gröbere Fälschungen der Resultate durch die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen nicht zu befürchten. Immerhin ist es aber bei genaueren Messungen naturgemäß nicht erlaubt, die Anfangsgeschwindigkeit zu vernachlässigen. Man verzichtet im allgemeinen auf eine genaue Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung, besonders da die Geschwindigkeit der Elektronen an der Stelle, an der man sie kennen will, auch noch durch Voltapotentialdifferenzen beeinflußt ist; vielmehr bestimmt man die notwendige Korrektur der Geschwindigkeit der Elektronen pauschal nach wechselnden Verfahren, die bei den Elektronenstoßversuchen näher besprochen werden. Die Stärke der lichtelektrischen Elektronenemission ist verhältnismäßig gering. Da man Ströme, die sehr kleine Bruchteile des Primärstromes sind, noch genau zu messen hat, so ist man bei

der Verwendung des lichtelektrischen Effektes auf die Benutzung von elektrometrischer Strommessung angewiesen, was bekanntlich die Genauigkeit der Resultate ungünstig beeinflußt. Dem erwähnten Nachteil stehen jedoch gewichtige Vorteile gegenüber. Wegen der geringen Stromstärke des lichtelektrischen Effekts erreicht man schon bei verhältnismäßig kleinen Beschleunigungsspannungen den Sättigungsstrom der Primärelektronen. Oberhalb dieser Sättigungsspannung kann man dann mit einer konstanten Zahl von Primärelektronen variabler Geschwindigkeiten arbeiten. Ferner fällt ebenfalls wegen der kleinen Stromstärke eine wesentliche Verzerrung des Potentialgradienten durch Raumladung fort, die bei der Benutzung der Glühelektronenquelle manchmal zu starken Störungen Veranlassung gibt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung des lichtelektrischen Elektronenstromes liegt vor, wenn es sich um die Untersuchung leicht zersetzlicher oder chemisch stark aktiver Gase handelt, bei denen die Anwendung einer Glühelektrode oft untunlich ist. Eine photochemische Zersetzung der Gase kann man durch Anwendung niedriger Gasdrucke fast immer so verlangsamen, daß es genügt, mit langsam strömenden Gasen zu arbeiten, ohne wesentlich durch Dissoziationsprodukte gestört zu werden.

In den meisten Fällen verwendet man bei den Elektronenstoßversuchen die Elektronenemission glühender Körper. Bei ihrer Verwendung kann man Gefäß nud Elektroden sauber entgasen, kann der Elektronenquelle jede gewünschte Gestalt geben und sie an jeder Stelle des Entladungsrohres anbringen und auch vor allem eine so reiche Quelle langsamer Elektronen zur Verfügung haben, daß man mit unempfindlicheren und störungsfreieren Meßinstrumenten arbeiten kann. Die Sättigungsstromstärke der Glühelektronen ist in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch die bekannte Richardsonsche Formel

$$J = n \cdot \varepsilon \sqrt{\frac{RT}{2m}} e^{-\frac{\varphi}{RT}}$$

gegeben. In ihr bedeutet J die Stärke des Elektronenstromes; n ist eine Materialkonstante, die oft mit der Zahl der freien Elektronen pro Raumeinheit im Metall identifiziert wird; φ ist die Austrittsarbeit (Verdampfungsarbeit des Elektrons). Man sieht aus der Gleichung, daß starke Elektronenströme zu erhalten sind,

wenn die Temperatur des glühenden Körpers hoch gewählt wird bzw. wenn die Austrittsarbeit klein ist. Will man hohe Temperatur anwenden, so wählt man Wolfram oder Molybdän als Elektrodenmaterial, da diese einen hohen Schmelzpunkt haben. Reines Platin ist wegen seiner großen Austrittsarbeit für Elektronen keine reiche Elektronenquelle. Bei der Anwendung von Wolfram und Molybdän ist auf die Empfindlichkeit dieser Stoffe gegen selbst geringe Mengen mancher Gase Rücksicht zu nehmen. Besonders schädlich ist Wasserdampf. In vielen Fällen ist die Benutzung hoher Temperatur nicht angebracht, da ungewollte Temperaturanregung von Quantensprüngen und bei mehratomigen Gasen Dissoziation hierdurch hervorgerufen werden kann. Außerdem bedingt die Wahl hoher Temperatur, abgesehen von dem Einfluß des Potentialgradienten des Heizstromes eine störende Erhöhung der mittleren Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen. Da eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen vorliegt und diese proportional mit der absoluten Temperatur ansteigt, genügt es zur Übersicht eine Tabelle nach Angaben von Langmuir zu bringen, welche die Geschwindigkeitsverteilung für eine Temperatur von 2400° wiedergibt.

Prozentsatz der Elektronen	Drahttemperatur 2400°
90% übersteigen eine Energie von	0,022 Volt
75% „ „ „ „	0,059 „
50% „ „ „ „	0,143 „
25% „ „ „ „	0,29 „
10% „ „ „ „	0,48 „
1% „ „ „ „	0,95 „
0,1% „ „ „ „	1,42 „
0,0001% „ „ „ „	2,85 „

Wie aus der näheren Besprechung der Methoden zur Untersuchung der Anregung von Quantensprüngen in diesem Kapitel hervorgehen wird, interessiert meistens nicht der Mittelwert der Geschwindigkeit, sondern der Wert der Geschwindigkeit, der am häufigsten vorkommt.

In einigen Fällen, besonders beim Nachweis der Ionisation, kann es aber auch auf die kleinen Mengen besonders schneller Elektronen ankommen. In beiden Fällen wird man daher versuchen, mit möglichst niedriger Temperatur auszukommen und

diese Forderung wird sogar zur Notwendigkeit, wenn, wie beim optischen Nachweis der Anregung von Quantensprüngen, die Lichtemission stark glühender fester Körper vermieden werden muß. Die Möglichkeit hierzu ist gegeben durch Verwendung von Materialien, die möglichst kleine Werte von φ besitzen. Während Platin einen Wert von $\varphi = 5{,}2 \pm 0{,}3$ Volt, Wolfram 4,53 Volt und Molybdän 4,31 Volt hat, ermöglicht es die von Langmuir angegebene Verwendung von thorierten Wolframdrähten, ein Material mit einer Abtrennungsarbeit von nur 2,94 Volt zu benutzen. Noch kleinere Werte von φ bis zu 1,7 Volt herunter besitzen die Oxyde von Barium[1]) 1,85 Volt, Strontium 2,15 Volt und Kalzium 2,4 Volt, die in der Form eines dünnen Überzuges nach dem Vorgang von Wehnelt[2]) auf einer Unterlage von Platin angebracht werden. Durch eingehende Untersuchung ist es neuerdings der Technik gelungen, die Schwierigkeiten anscheinend vollkommen zu überwinden, die in der Herstellung länger haltbarer Oxydelektroden bestehen. Leider scheinen wegen der großen technischen Bedeutung (Herstellung von Verstärker-Röhren) die besten Rezepte nicht publiziert zu sein. Nach Wehnelt und Spanner ist die Herstellung einer Oxydkathode auf Platin durch Auftragen eines Breies von Oxydhydraten der Erdalkalimetalle zu empfehlen. Der Draht muß vorher sorgfältig gesäubert und entgast sein. Compton empfiehlt die Herstellung eines Oxydüberzuges von Barium- und Strontiumoxyd, indem man die Karbonate dieser Salze in geschmolzenem Paraffin aufschlemmt und dann das Paraffin erstarren läßt. Ein Überstreichen mit einem Stück so behandelten Paraffins über erhitztes Platin ergibt nach Abbrennen des Paraffins eine gute Oxydhaut. Eine kurze Überhitzung der Elektrode soll die Ausbeute vergrößern. Die kleinste Abtrennungsarbeit besitzen die Alkalimetalle und unter ihnen die kleinste das Zäsium mit $\varphi = 1{,}34$ Volt. Kingdon[3]) und Langmuir haben nachgewiesen, daß durch Hineinbringen von metallischem Zäsium in die Entladungsrohre die Elektroden sich mit einer einatomigen Schicht von Zäsium überziehen. Das Zäsium haftet

[1]) Spanner, H. J.: Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 609. 1924.

[2]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung: Wehnelt, A.: Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 4, S. 86. 1925.

[3]) Kingdon, K. H. und Langmuir, J: Phys. Rev. Bd. 21, S. 380, 381. 1923.

z. B. am oxydierten Wolfram so fest, daß eine so behandelte Elektrode bis zu 900° erhitzt werden kann, ohne daß die Zäsiumhaut verdampft. Williamson[1]) hat gezeigt, daß schon von 150°C an die Elektronenemission von mit Kalium bedeckten Elektroden merklich wird, und Kingdon und Langmuir haben von einem mit Zäsium bedeckten Wolframdraht bei 800°—900°C 0,3 Amp. pro Quadratzentimeter erhalten. Wegen weiterer sehr interessanter Einzelheiten des Verhaltens dieser Elektroden muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Die Anwendung dieser Elektroden für die hier zu besprechenden Probleme ist auf die Fälle beschränkt, in denen die Anwesenheit eines kleinen Dampfdruckes von Zäsium nicht stört. Man sieht, daß es Mittel genug gibt, mit Temperaturen von 1000° oder weniger auszukommen, bei denen nur ein sehr kleiner Teil der Glühelektronen eine Anfangsgeschwindigkeit von 0,5 Volt übersteigt.

Neben diesem Ziel ist anzustreben, auch den Einfluß des Potentialfalles des Heizstromes längs der Oberfläche der Glühelektrode zu vermeiden bzw. möglichst klein zu halten. In der Literatur finden sich eine Zahl von Verfahren, die dies Ziel erreichen. Das älteste stammt von O. v. Bayer[2]). Es besteht in einer schnellen periodischen Aus- und Einschaltung des Heizstromes und des zu messenden Elektronenstromes. Die Wippe oder der rotierende Schlüssel, die diese Schaltung bedienen, sind so konstruiert, daß die Elektronenstrommessung immer in den Perioden erfolgt, in denen der Heizstrom von der Glühelektrode abgeschaltet ist. Wegen der thermischen Trägheit genügen selbst bei einem nicht zu kurzen Glühdraht schon 10—20 Wechsel pro Sekunde. Einfacher ist es, das Potentialgefälle durch geeignete Form der Elektrode auf sehr kleine Werte zu reduzieren. Man kann das erreichen, indem man einen dünnen nur einige Millimeter langen Glühdraht zwischen zwei dicken Zuleitungen ausspannt. Dann glüht nur ein kurzes, fast punktförmiges Drahtstück in der Mitte zwischen den Zuleitungen. Wenn man stärkere Elektronenemission benötigt, so kann man nach dem Vorgang von Hertz[3]) eine Metallfolie zwischen dicken Zuleitungen, die sich nach der

[1]) Williamson, R. C.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 134. 1924.

[2]) Bayer, O. v.: Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 10, S. 168. 1909; Phys. Zeitschr. Bd. 10, S. 168. 1909.

[3]) Hertz, G.: ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924.

Mitte zu verjüngt, benutzen, wie die Elektrode K bzw. die Nebenfiguren der Abb. 18 zeigen.

Bei Stromdurchgang wird dann nur die schmalste Stelle zur Glut gebracht. Anbringen eines Oxydflecks an dieser Stelle gestattet die Elektronenemission zu verstärken und besser zu lokalisieren. Radikaler sind die Lösungen, bei denen die Elektronen emittierende Elektrode indirekt geheizt wird: Die erste Anwendung solcher *Äquipotentialelektroden* stammt von Goucher[1]). Er benutzte einen Hohlzylinder aus dünner Platinfolie, dessen Außenfläche oxydbedeckt war. Der Platinzylinder wurde von innen durch eine erhitzte Wolframspirale geheizt. Die Schwierigkeiten der Herstellung sind rein mechanischer Natur. Es ist

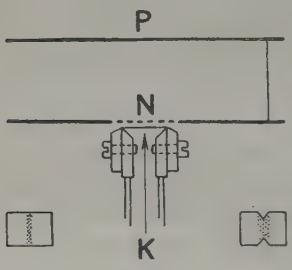


Abb. 18.

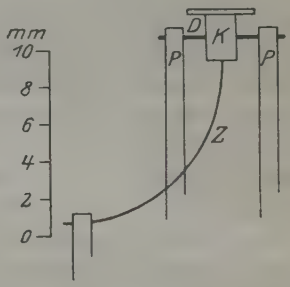


Abb. 19.

notwendig, die Glühspirale in sehr kleiner Entfernung von der Folie stabil anzubringen und nur solche Materialien zu verwenden, die bei der hohen Temperatur sich nicht zersetzen und sich gut entgasen lassen. Trotz vielfacher Abänderungen der Einzelheiten haben spätere Benutzer dieser Elektroden keine prinzipiellen Änderungen der Konstruktion vorgenommen, bis in neuester Zeit Hertz und Kloppers[2]) eine sehr elegante Lösung gefunden haben (Abb. 19).

Die eigentliche Glühkathode besteht aus einem pilzförmigen Nickelkörper, dessen dicker Stiel von einem 200 μ dicken kurzen Wolframdraht getragen wird, der seinerseits zwischen zwei starken Nickeldrähten (Zuleitungsdrähte) gespannt ist. Der Hut des Pilzes besteht aus einer flach abgedrehten Scheibe, die mit einer dünnen

[1]) Goucher, F. S.: Phys. Rev. Bd. 8, S. 561. 1916.
[2]) Hertz, G. u. Kloppers, R. K.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 31, S. 463. 1925.

Oxydschicht bedeckt ist. Bei Stromdurchgang durch den Wolframdraht wird die Joulesche Wärme zum großen Teil dem Nickelkörper zugeführt. Da dieser verhältnismäßig gut wärmeisoliert ist, so gelingt es, die ganze Äquipotentialfläche des Pilzes auf fast die gleiche Temperatur wie den Wolframdraht zu bringen. Der Pilz dient gleichzeitig als Schutz gegen die wenigen vom Wolframdraht emittierten Elektronen. Die Oberfläche des Pilzes selbst emittiert stark, da hier durch Anbringung einer guten Oxydschicht der Wert von φ sehr herabgedrückt ist.

Die Anwendung der starken Glühelektronenemission, die, wie oben erwähnt, das Messen erleichtert und bestimmte Beobachtungen überhaupt erst ermöglicht, bringt den Nachteil mit sich, daß die Zahl der Primärelektronen mit wachsender Spannung stark zunimmt. Sättigung wird bei den stärkeren Primärströmen erst bei Spannungen erreicht, die meist oberhalb der kritischen Voltwerte liegen, die man zu beobachten wünscht. Da die Raumladung, die für den späten Eintritt der Sättigung verantwortlich ist, auch wegen der Verzerrung des Potentialgradienten es oft unmöglich macht, den Elektronen die verlangte Geschwindigkeit an der gewünschten Stelle zu geben (ein Einfluß, der ganze Gruppen von Arbeiten über dieses Gebiet zu Fehlschlüssen veranlaßt hat), so sollen die Grundlagen der Raumladungseffekte hier ganz kurz gestreift werden.

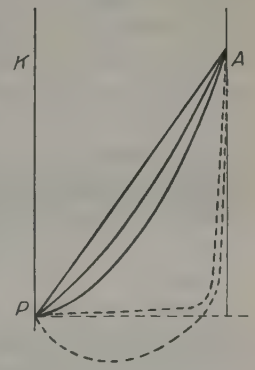


Abb. 20.

Zwischen einer ebenen Kathode K und einer Anode A besteht, solange keine Ladungsträger sich zwischen ihnen befinden, ein linearer Potentialgradient, wie er durch die Grade PA der Abb. 20 angedeutet ist. Wird K erhitzt, so daß Elektronen emittiert werden, so wird der Potentialgradient nach der Poissonschen Gleichung

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -4\pi\varrho$$

verändert. Da ϱ negativ ist, so wird die Potentialkurve konkav, der Gradient wird an der Kathode verkleinert und das Gefälle

zur Anode herübergedrückt. Man erhält Potentialgradienten, wie sie durch die gekrümmten Kurven angedeutet sind.

Im gaserfüllten Raum wird, so lange nur elastische Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen in Frage kommen, bei gegebener Stromdichte i die Raumladung gegenüber dem Vakuum stark vergrößert. Die Stromdichte hat an jeder Stelle den Wert $i = \varrho \cdot v$, und da die Fortschreitungsgeschwindigkeit v der Elektronen durch die Zusammenstöße mit dem Gasatomen (siehe Kap. I) wesentlich verkleinert wird, so steigt die Raumladung an. Wie früher erläutert, verkleinert sich im gaserfüllten Raum mit wachsender Voltgeschwindigkeit die Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen. Aus diesem Grunde wird die Raumladung in der Nähe der Anode dichter werden als im übrigen Raum. Infolgedessen wird bei hinreichender Elektronenstromstärke das Potentialgefälle vollkommen zur Anode herübergewandert sein. Die Elektronen werden in diesem Falle auf dem größten Teil des Weges zwischen den Elektroden ganz langsam sein und die der angelegten Spannung entsprechende Voltgeschwindigkeit erst dicht vor der Anode erwerben. Der Potentialverlauf für einen solchen Fall wird durch die obere der gestrichelten Kurven, Abb. 20, dargestellt. Bei sehr starker Elektronenemission kann der Gradient (vgl. die untere der gestrichelten Kurven, Abb. 20), in der Nähe der Kathode sogar sein Vorzeichen umkehren; die Elektronen bewegen sich dann von der Kathode fort gegen das elektrische Feld, teils unter der Einwirkung ihrer Anfangsgeschwindigkeit, teils jedoch da sie wegen des starken Konzentrationsabfalles in der x-Richtung auf die Anode diffundieren müssen.

Es wurde oben erwähnt, daß die Raumladung den späten Eintritt der Sättigung bei starken Elektronenströmen verursacht. Da diese Charakteristik des Elektronenstromes für eine Zahl von Untersuchungsmethoden von Bedeutung ist, so wollen wir kurz die Ableitung des Langmuirschen Gesetzes[1]) über den Anstieg des Glühelektronenstromes mit der Spannung bringen. Wir wollen der Einfachheit halber wieder den ebenen Plattenkondensator behandeln, bei dem von der Kathode K die Elektronen ausgesandt werden. Ein Elektron, das sich im Abstand x von der Kathode befindet, besitzt eine kinetische Energie

[1]) Langmuir, J.: Phys. Rev. Bd. 2, S. 450. 1913.

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = V \cdot e, \tag{1}$$

wenn V das Potential im Abstand x bedeutet.

Die Stromdichte i ist an jeder Stelle

$$i = \varrho \cdot v. \tag{2}$$

Ferner gilt wie oben

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi\varrho. \tag{3}$$

Durch Elimination von ϱ und v erhalten wir aus den drei Gleichungen:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = 2\pi \sqrt{\frac{2m}{eV}} \cdot i.$$

Durch Integration erhalten wir:

$$i = \frac{\sqrt{2}}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{m}} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{x^2},$$

wo x jetzt den konstanten Plattenabstand bedeutet. Durch Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich in Volt und Ampere

$$i = 2{,}33 \cdot 10^{-6} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{x^2}.$$

Für einen Elektronenstrom zwischen konzentrischen Zylindern, von denen der innere einen Radius hat, der gegenüber dem äußeren zu vernachlässigen ist, nimmt diese Gleichung die Form an

$$i = 14{,}65 \cdot 10^{-6} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{r},$$

wobei r der Radius des äußeren Zylinders ist.

Die Proportionalität des Stromes mit $V^{\frac{3}{2}}$ bleibt, wie Richardson und Bazzoni[1]) gezeigt haben, auch für den gaserfüllten Raum so lange bestehen, als nur elastische Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasatomen in Frage kommen und eine von der Geschwindigkeit unabhängige freie Weglänge vorliegt.

Die Gleichung gewinnt dann die Form:

$$i = \sqrt{\frac{e}{2m}} \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{x^3}} V^{\frac{3}{2}}$$

[1]) Richardson, O. W. u. Bazzoni, Ch. B.: Phil. Mag. Bd. 32, S. 433. 1916.

Unelastische Stöße und insbesondere Ionisationen ergeben starke Änderungen der Raumladungscharakteristik, auf die weiter unten in diesem Kapitel einzugehen zu sein wird.

Zum Schluß der allgemeinen Vorbemerkungen sollen einige Störungsquellen erwähnt werden, die leicht auftreten, und deren Vermeidung bei allen Arbeiten über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß unbedingt notwendig ist. In erster Linie ist hier der Einfluß von *Wandladungen* der Entladungsgefäße zu nennen. Elektronen und noch mehr negative Ionen diffundieren allmählich unwahrscheinlich weit weg und bilden auf Halbleitern und Isolatoren äußerst störende Wandladungen. Sie verzerren die Felder vollkommen und sind oft für das Auftreten unverständlicher und bei Variation der Anordnung unreproduzierbarer Effekte verantwortlich. Auf den entscheidenden Einfluß der Wände für eine Reihe von Gasentladungscharakteristiken haben neuerdings besonders Langmuir[1]) und Schottky[2]) hingewiesen. Als ein weiteres Beispiel sei erwähnt, daß die oft theoretisch und experimentell untersuchte Erscheinung der sogenannten Pseudo-Hochvakua (Unmöglichkeit der Erzwingung einer Entladung unter gewissen Bedingungen in Entladungsrohren, trotzdem der Gasdruck hoch genug ist) nach Günthersсhulze[3]) ebenfalls durch das Vorhandensein von Wandladungen seine Aufklärung findet. Bei den Untersuchungen der Anregung von Quantensprüngen ist, um solche Einflüsse zu vermeiden, die Konstruktion so auszuführen, daß die Elektronen und Ionen nur an Metallteile definierten Potentials herandiffundieren können.

Ein weitgehender Gebrauch wird bei fast allen Versuchen über Elektronenstoß von Drahtnetzen gemacht. Sie dienen dazu, um für die Elektronen und evtl. Ionen sprungweise Stärke und Richtung der Beschleunigungsfelder ändern zu können. Schon frühzeitig (s. z. B. Lenard)[4]) hat man erkannt, daß Drahtnetze mit zu weiten Maschen nicht geeignet sind, um Räume verschiedener Feldstärke und Feldrichtungen gegeneinander statisch abzu-

[1]) Langmuir, J.: Science Bd. 58, S. 290. 1923; Gen. El. Rev. S. 731. 1923; Journ. Frankl. Inst. S. 751. 1923.

[2]) Schottky, W.: Phys. Zeitschr. Bd. 25, S. 342, S. 635. 1924 und J. v. Issendorf: Zeitschr. f. Phys. Bd. 26, S. 85. 1924.

[3]) Günthersсhulze, A.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 31, S. 606. 1925.

[4]) Lenard, P.: Quantitatives über Kathodenstrahlen loc. cit., Fußnote 1, S. 15.

schließen. Die Kraftlinien greifen dann durch die Maschen hindurch, was zu starken Störungen Veranlassung geben kann. In der Praxis des Verstärkerrohrbaues wird von diesem Durchgreifen des elektrischen Feldes vielfach Gebrauch gemacht. Die für Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß vorliegenden Verhältnisse haben SEMENOFF[1]) und seine Mitarbeiter vom Standpunkt der Potentialtheorie behandelt. Als wesentlich ergibt sich, daß, wie es auch meist geschehen ist, enge Drahtnetze, wie sie z. B. LENARD gebraucht, verwendet werden müssen.

Störungen können auch durch Effekte hervorgerufen werden, die beim Auftreffen von Elektronen oder Ionen auf Metallteile entstehen. Es ist da an Reflexion, an Auslösung von Sekundärstrahlung und ähnliches zu denken. Besonders kommen solche Effekte in Betracht, wenn sich bei Untersuchung aktiver Gase Gasschichten auf den Metallen bilden. Die große Zahl von Sonderuntersuchungen über dieses Gebiet hat gezeigt, daß man es hier mit sehr wechselnden und komplizierten Verhältnissen zu tun hat. Bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten scheinen erfreulicherweise die schädlichen Effekte meistens gering zu sein. Bei der Untersuchung höherer Anregungsstufen könnten jedoch manche Resultate dadurch gefälscht sein.

§ 2. Messung von Anregungsspannungen und der Ionisierungsspannung durch Untersuchung des primären Elektronenstroms.

Zur Bestimmung der kleinsten Anregungsspannungen von Atomen ohne Elektronenaffinität wird oft die Methode des unelastischen Elektronenstoßes nach FRANCK und HERTZ[2]) benutzt. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Elektronen, die von einer Glühkathode ausgehen (die in der Abb. 21 mit dem Buchstaben *D* bezeichnet wird), werden in einem mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Raum (*R*) beschleunigt und es wird der Bruchteil dieser Elektronen als Funktion der beschleunigenden Spannung gemessen, der nach zahlreichen

[1]) SEMENOFF, N.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 19, S. 31. 1923. WALTHER, A. und INGE, L.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 19, S. 192. 1923. INGE, L. und WALTHER, A.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 24, S. 400. 1924.

[2]) FRANCK, J. u. HERTZ, G.: Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 16, S. 457, 1914.

Zusammenstößen mit den Atomen eine merklich von Null verschiedene kinetische Energie besitzt. Dieser Bruchteil wird bebestimmt, indem durch ein kleines Gegenfeld (meist etwa $^1/_2$ Volt), das zwischen dem Netz n und der mit dem Galvanometer verbundenen Auffangelektrode A liegt, alle Elektronen mit Geschwindigkeiten zwischen O und der Gegenspannung am Erreichen der Meßelektrode gehindert werden. Man erhält dann Kurven, die bis zum Einsetzen der unelastischen Stöße einer gewöhnlichen glühelektrischen Stromspannungskurve gleichen; nur tritt wegen des komplizierten Weges, den die Elektronen unter vielfacher Reflexion an den Atomen zurücklegen, der Raumladungscharakter der Kurve schon bei sehr schwacher Elektronenemission deutlicher in Erscheinung als bei glühelektrischen Versuchen im Vakuum. Sobald die kritische Geschwindigkeit der Elektronen erreicht ist, sinkt der Strom jäh ab, um mit weiter wachsender Feldstärke wieder anzusteigen, bis die Elektronen das zweite Mal die zur Resonanzlinienanre-

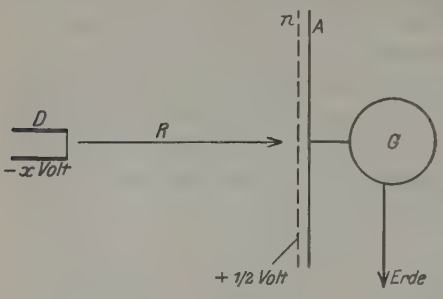


Abb. 21.

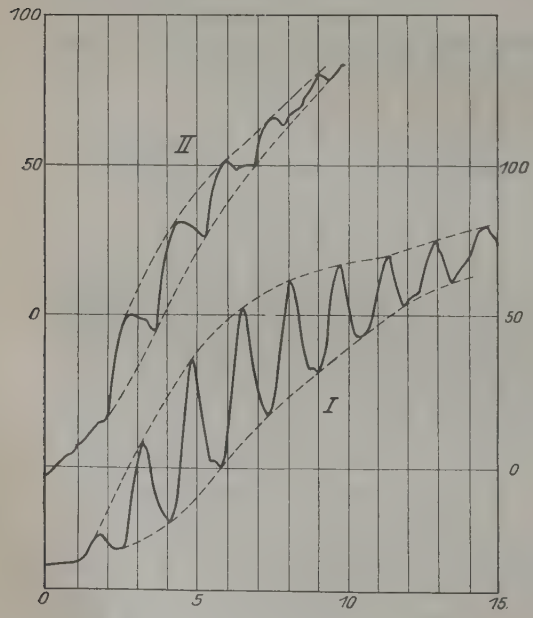


Abb. 22a.

gung nötige Energie gewonnen haben. Da dieses Spiel sich periodisch wiederholt, so bekommt man scharfe Strommaxima im Abstande der Resonanzspannung, ohne durch die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen oder durch Kontaktpotentiale gestört zu werden, denn durch diese Einflüsse wird die Voltskala als Ganzes verschoben, der Abstand der Maxima voneinander jedoch nicht beeinflußt.

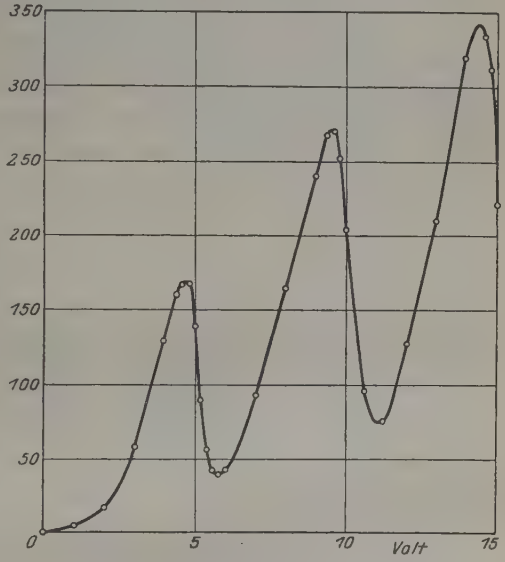


Abb. 22b.

Als Beispiel seien hier drei Kurven abgedruckt, die in Kaliumdampf, Abb. 22a, (Williamson)[1]) im Quecksilberdampf, Abb. 22b, und im Helium, Abb. 22c (Franck u. Hertz)[2]), gewonnen sind. Man sieht, daß die Maxima nach Schärfe, Höhe und Zahl sehr verschieden gut ausgebildet sind. Im Kaliumdampf konnte aus den neun Maximis der genaueste Wert, nämlich 1,63 ± 0,01 Volt für das Resonanzpotential entnommen werden; bei Quecksilber wurde 4,9 ± 0,1 Volt erhalten, während Helium mit seinen schlecht ausgebildeten Maximis nur Werte um 21 Volt mit einer Genauigkeit von etwa ± 1 Volt abzulesen gestattete (wie später ausgeführt, finden sich im Helium nahe benachbarte Anregungsstufen, die hier nicht getrennt erscheinen). Aus diesen Beispielen gehen die Vorteile und die Begrenztheit der Methode hervor. Die Resonanzspannungen von Gasen und Dämpfen ohne Elektronenaffinität mit *kleinen* Anregungsspannungen lassen sich sehr genau festlegen. Insbesondere, weil jede Anbringung von Korrekturen wegen der Anfangsgeschwindig-

[1]) Williamson, R. C.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 134. 1924.
[2]) A. a. O. Fußnote 2, S. 63.

keit der Elektronen usw. wegfallen. Gase, deren Anregungsspannungen jedoch wesentlich höher liegen als die Anregungs- und Ionisierungsstufen von Verunreinigungen, sind nur bei äußerster Reinheit auf diese Weise gut meßbar. Mit der seit Ausführung der wiedergegebenen Kurven wesentlich verbesserten Pumptechnik lassen sich zwar heute bessere Kurven auch im *He* erhalten, sie erreichen aber niemals die Güte der z. B. in *K* gewonnenen. Der Grund liegt in der ungeheueren Zahl von Zusammenstößen, die (besonders in Edelgasen mit ihrer kleinen Übergangswahrscheinlichkeit, welche die Verwendung höherer Gasdrucke notwendig macht), die Elektronen machen müssen, ehe sie die

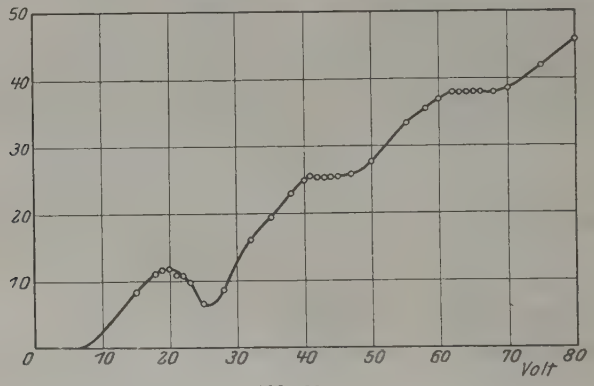


Abb. 22c.

kritische Geschwindigkeit erreichen. Wenn sie auf diesem Wege mit verunreinigenden Gasen zusammenstoßen, so verlieren sie ihre Energie vorzeitig und erreichen gar nicht die zur Anregung z. B. von *He* nötige Geschwindigkeit. Derselbe Einfluß ist es, der im Entladungsrohr minimale Mengen von Verunreinigungen in den Edelgasen *He*, *Ne*, *A* spektral so stark hervortreten läßt und das Edelgasspektrum schwächt, oder zum Verschwinden bringt. Quecksilber ist auf diese Weise in *He* von einigen Millimetern Druck noch deutlich nachzuweisen, wenn sein Dampfdruck etwa dem bei der Temperatur der flüssigen Luft herrschenden entspricht. Bei $1 \cdot 10^{-3}$ mm Druck des *Hg*-Dampfes maskiert er das *He*-Spektrum vollkommen[1]). Erst elektrische Schwingungen mit ihren hohen

[1]) Franck, J. u. Hertz, G.: Ber. d. Phys. Ges. Bd. 18, S. 213. 1916. Franck, J.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 1, S. 1. 1920.

Momentanspannungen lassen die Spektren wieder hervortreten (Lilienfeld)[1]), da in diesem Falle die zur Anregung notwendige Energie auf einem kurzen Wege, d. h. unter wenigen Zusammenstößen gewonnen wird. Viele weitere spektroskopische Erfahrungen über die Spektren der Gasgemische (Gehlhoff[2]), Alkali in *He*, Merton und Nicholson[3]), *H* in *He*, Paschen[4]) usw., Anregung von Funkenlinien. Déjardin[5]), *Hg* in *He*) lassen sich auf diese Weise deuten. Das Edelgas erhöht, indem es den Weg des Elektrons zwischen den Elektroden durch die elastischen Zusammenstöße ungeheuer vergrößert, die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße mit den Atomen, der in kleinen Mengen zugemischten Gase kleinerer Anregungsspannungen. Bestehen die Verunreinigungen aus Gasen mit Elektronenaffinität, so kommt die Bildung negativer Ionen als weitere Störung hinzu.

Schwierigkeiten bietet die Benutzung der Methode auch bei solchen Gasen, die wie die schweren Edelgase eine starke Abhängigkeit der freien Weglänge der Elektronen von ihrer Geschwindigkeit aufweisen. Bei ihnen kann, wie in Kap. 1 § 1 ausgeführt, durch Absinken der Raumladung die Primärstromstärke stark steigen, sobald die Elektronen durch einen unelastischen Stoß langsam werden. Infolgedessen kann das Absinken des Stromes an den kritischen Stellen (das einsetzt, weil ein Teil der Elektronen wegen zu kleiner Energie das Gegenfeld nicht überwinden kann), ausgeglichen oder gar überkompensiert werden durch das Ansteigen des Gesamtstromes. Derartige Effekte sind im Argon bei nicht publizierten Messungen von Ribbeck beobachtet worden. In solchen Gasen sind nur dann eindeutige Ergebnisse zu erhalten, wenn man durch Anwendung höherer Gegenfelder den ganzen Geschwindigkeitsbereich der Elektronen, in welchem die freie Weglänge stark vergrößert ist, von der Messung ausschließt, und außerdem mit so kleiner Raumladung arbeitet, daß die sekundäre Beeinflussung des Primärstromes der schnelleren Elektronen durch plötzliche Änderung der Raumladung gering ist.

Hiernach ist es verständlich, daß das Hauptanwendungsgebiet dieser Methode sich auf Substanzen mit niedriger erster Anregungs-

---

[1]) Lilienfeld J. E.: Ann. d. Phys. Bd. 16, S. 931. 1905.
[2]) Gehlhoff, G.: Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 13, S. 183, 266. 1911.
[3]) Merton F. R. und Nicholson: Proc. Roy. Soc. A. Bd. 96. S. 112. 1919.
[4]) Paschen, F.: Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 142, 537. 1923.
[5]) Déjardin, C. R.: Bd. 175, S. 952. 1922.

stufe ohne Weglängenanomalie der Elektronen bezieht. Insbesondere kommen Metalldämpfe in Betracht. Aber auch hier kann man nur dann sicher sein, die niedrigste Anregungsstufe zu messen, wenn, wie z. B. bei den Alkalien, der niedrigste Quantensprung eine Anregungswahrscheinlichkeit hat, die nicht zu klein ist, verglichen mit denen der nächsthöheren Anregungsstufen, und wenn die Stufen nicht zu dicht aufeinander folgen. Je größer das Verhältnis von Gasdruck zu Feldstärke gewählt wird, um so mehr wird die Anregung des ersten Quantensprunges bevorzugt; denn es muß erreicht werden, daß die Elektronen mit hinreichender Wahrscheinlichkeit einen unelastischen Zusammenstoß machen, bevor sie eine für die nächsthöhere Anregung ausreichende Energie gewinnen können. Es wird also dieses Verhältnis um so kleiner sein dürfen, je größer die „*Anregungswahrscheinlichkeit*" ist, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Zusammenstoß eine Anregung wirklich eintritt; auch bei hoher Anregungswahrscheinlichkeit muß die vom Elektron auf der *mittleren freien Weglänge* gewonnene Energie klein sein gegen die Energiedifferenz zwischen der ersten und der nächsthöheren Anregungsspannung, wenn man die

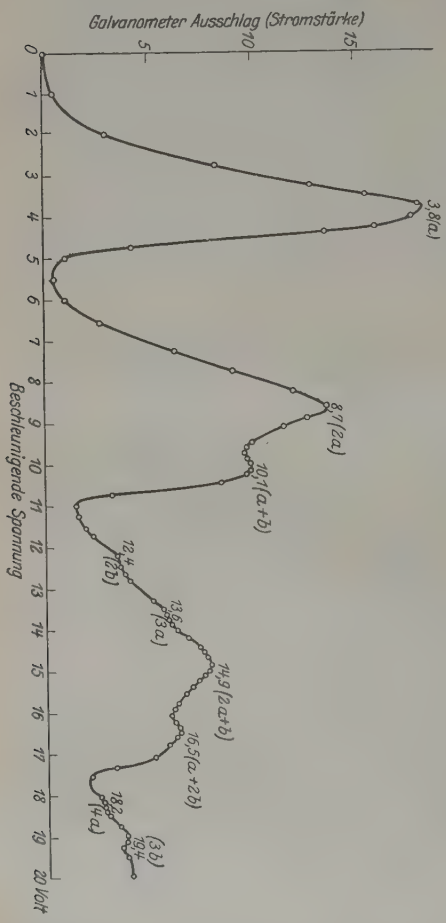


Abb. 23.

erstere allein beobachten will. Außerdem muß natürlich zur Vermeidung von Komplikationen die Stromdichte nach Möglichkeit so gering gewählt werden, daß die angeregten Atome während ihrer Verweilzeit im oberen Zustande praktisch keine weiteren Stöße erfahren. Diese Bedingung ist allerdings bei metastabilen Anregungszuständen oft schwer zu erfüllen.

Wird das Verhältnis von Druck zu Feldstärke kleiner gewählt, so können in den Stromspannungskurven auch höhere Anregungen erkannt werden. Die Abb. 23 zeigt als Beispiel eine von Einsporn[1]) im Quecksilberdampf aufgenommene Kurve, bei der die Bedingungen so gewählt sind, daß außer dem Übergang $1^1 S - 2^3 P_1$ bei 4,9 Volt auch der Übergang $1^1 S - 2^1 P$ bei 6,7 Volt angeregt wird. In der folgenden Tabelle sind die Voltwerte der Maxima nach Anbringung der aus dem Abstand der ersten beiden Maxima sich ergebenden Korrektur eingetragen. Es zeigt sich, daß von 10 Volt an alle Kombinationen zwischen 4,9 und 6,7 Volt auftreten.

Beobacht. Voltzahlen nach der korr. Voltskala	Berechnete Kombinationen aus $a = 4{,}9$ Volt und $b = 6{,}7$ Volt	ΔV
4,9	$a = 4{,}9$	0
—	$b = 6{,}7$	—
9,8	$2a = 9{,}8$	0
11,2	$a + b = 11{,}6$	— 0,4
13,5	$2b = 13{,}4$	+ 0,1
14,7	$3a = 14{,}7$	0
16	$2a + b = 16{,}5$	— 0,5
17,6	$a + 2b = 18{,}3$	— 0,7
19,3	$4a = 19{,}6$	— 0,3
20,2	$3b = 20{,}1$	+ 0,1
21,2	$3a + b = 21{,}4$	— 0,2

mittlere Abweichung: — 0,2 Volt

Da Gasdruck und Elektrodenabstand bei allen Versuchspunkten der Kurve gleich waren, nimmt das Verhältnis des Druckes zur Feldstärke ab mit wachsender Größe der beschleunigenden Spannung V. Von $V = 4{,}9$ Volt an werden unelastische Stöße möglich und die Stromstärke sinkt schnell ab. Ist z. B. V (korrigiert) gleich etwa 6 Volt, so haben nach Ausweis der Kurve fast alle Elektronen einen unelastischen Stoß mit einem Energieverlust $a = 4{,}9$ Volt erlitten, bevor sie das ganze Beschleunigungsfeld

[1]) Einsporn, E.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 5, S. 208. 1921.

durchlaufen und die ganze der Potentialdifferenz entsprechende Energiemenge aufgenommen haben; es ist daher verständlich, daß bei Überschreitung von $V = b = 6{,}7$ kein Abfall der Stromkurve eintritt, also praktisch keine Energieverluste von 6,7 Volt vorkommen, da bei diesen Feldstärken Elektronen solcher Geschwindigkeit noch nicht auftreten. Dagegen reicht die Anregungswahrscheinlichkeit des 4,9-Volt-Sprunges offenbar bei etwa $V = 10$ nicht mehr aus, um das Anwachsen der Elektronenenergie bis 6,7 Volt zu verhindern: Bei Erreichung von $V = a + b = 11{,}6$ setzt dann ein scharfer Abfall der Kurve ein. Die Steilheit dieses Abfalles deutet eine vergleichsweise große Wahrscheinlichkeit des Überganges 1^1S—2^1P an. Auch die Absorptionslinie 1^1S—$2P$ (λ 1849 Å) ist wesentlich stärker als $1^1S - 2^3P_4$ ($\lambda = 2536{,}7$) Å; relative Schwäche der Interkombinationen zwischen verschiedenen Multiplettsystemen eines Elements ist eine aus vielen Spektren bekannte Erscheinung.) Bei noch höheren Spannungen tritt das Übergewicht der b-Stöße über die a-Stöße noch deutlicher in Erscheinung; man vergleiche den steilen Abfall nach $a + 2b$ mit dem flachen nach $2a + b$!

Übrigens ist für die Anwendbarkeit der gemachten Bemerkungen auf den vorliegenden Fall die *geringe Stromdichte* wesentlich, die bei den Versuchen angewandt wurde. Bei größeren Stromdichten ergeben sich verwickelte Verhältnisse durch das Auftreten von *Raumladungen*, welche den Potentialverlauf im Beschleunigungsfelde stark verzerren können; die Feldstärke — und das oben als maßgeblich erkannte Verhältnis des Druckes zur Feldstärke — erhält in verschiedenen Schichten des Beschleunigungsfeldes verschiedene Werte und kann nicht mehr ohne weiteres aus Elektrodenabstand und Potentialdifferenz berechnet werden. Wir kommen auf diese Wirkungen der Raumladungen später noch zurück.

Wenn der Gasdruck gering genug ist, um die Erreichung größerer Elektronengeschwindigkeiten zu gestatten, als zur Anregung des ersten Quantensprunges notwendig ist, kann man nach Williamson[1]) auch mit einer Bremsspannung V_r arbeiten, die etwas größer als die zu untersuchende Anregungsspannung ist, z. B. in K-Dampf $V_r = 2$ Volt bei einer Resonanzspannung von

[1]) A. a. O. Fußnote 1, S. 65.

etwa 1,6 Volt. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate von Williamson sind in der oberen Kurve (II) der Abb. 22a enthalten. Ein Anstieg der Stromspannungskurve setzt ein bei 2 Volt Primärgeschwindigkeit der Elektronen. Zur Auffangeplatte gelangen nur solche Elektronen, die keinen unelastischen Zusammenstoß erlitten haben. Mit wachsender Beschleunigungsspannung rückt die Zone, von der an die Geschwindigkeit der Elektronen die kritische übersteigt, näher an die Elektronenquelle heran; die Zahl der Elektronen, die einen unelastischen Stoß ausführen, wächst daher mit der Beschleunigungsspannung. Auf diese Weise fällt die Kurve nach dem Erreichen eines Maximums wieder ab, beginnt jedoch von neuem aufzusteigen, wenn die Primärgeschwindigkeit V_p um die Resonanzspannung übertrifft. Dies wiederholt sich in der Kurve fünfmal. (In den anderen Knicken der Kurve finden sich wahrscheinlich höhere Anregungsspannungen angedeutet, die beim K eine viel geringere Übergangswahrscheinlichkeit haben, als der Sprung $1^1S—P_{1,2}$). Die zweite Beschleunigungsspannung wird dabei möglichst kleiner gewählt als der Voltabstand zwischen zwei benachbarten Anregungsstufen. Williamson hat aus der Form der Kurven Schlüsse über die Anregungswahrscheinlichkeiten gezogen; wir kommen darauf später zurück (vgl. Kap. 4).

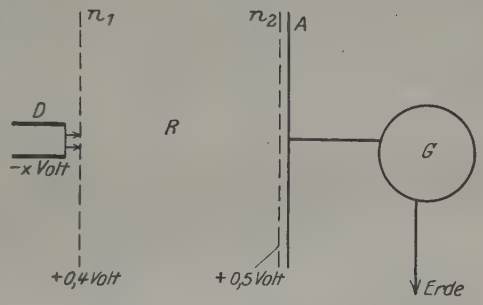


Abb. 24.

Durch eine Verfeinerung der Franck-Hertzschen Methode können engbenachbarte Anregungsstufen aufgelöst und auch seltenere Übergänge sowie die höheren Anregungsstufen nachgewiesen werden. Man erteilt dazu wie es die Abb. 24 zeigt, den vom Glühdraht D emittierten Elektronen ihre Beschleunigung auf einem Wege, der so kurz ist, daß ein Teil der Elektronen keine oder wenige Zusammenstöße auf ihm erfährt. Erst nachdem die Elektronen angenähert die gewünschte Geschwindigkeit haben,

läßt man sie durch ein Netz in einem Raum R eintreten, in dem sie unter schwacher Weiterbeschleunigung sehr viele Zusammenstöße mit den Atomen oder Molekülen erleiden. Nachdem die Elektronen den Stoßraum durch ein zweites Netz verlassen haben, bestimmt man wieder den Bruchteil, der eine von Null verschiedene kinetische Energie besitzt. Man verbindet auf diese Weise den Vorteil eines großen Wertes von Druck dividiert durch Feldstärke für das letzte Stück des Beschleunigungsweges der Elektronen mit der Möglichkeit höhere Voltgeschwindigkeiten zu erreichen, da beim Weiteranstieg der Spannung die kritischen Voltwerte für die niedrigen Quantensprünge in ein Gebiet rücken, in dem der Wert Druck durch Feldstärke klein ist. Der Nachteil, daß auf diese Weise die Stärke bzw. die Zahl der periodischen Wiederholungen in der ganzen Kurve geringer wird als bei der ursprünglichen Schaltung, fällt dabei weniger ins Gewicht. In der Tat zeigen Messungen, die auf diese Weise ausgeführt sind, neben den starken Maximis die der Anregung der Resonanzlinien entsprechen, noch weitere schwache Maxima, die den Übergang der Atome in einen höheren Anregungszustand anzeigen. Im Falle des Quecksilbers sind dabei unter anderen die Übergänge 1^1S—2^3P_2 und 1^1S—2^3P_0 festgestellt worden, die nach optischen Methoden unter normalen Bedingungen nicht beobachtbar sein können. Die Abb. 25 zeigt das Auftreten dieser sekundären Maxima in diesem Falle[1]).

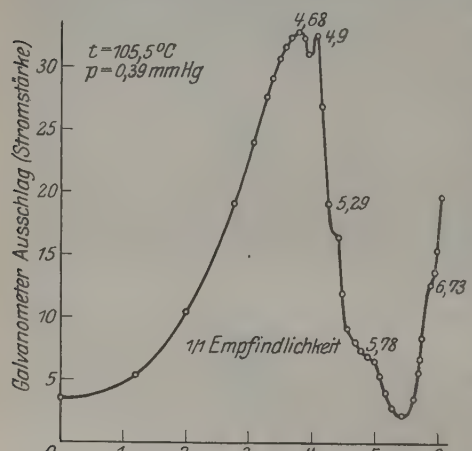


Abb. 25.

Besonders hingewiesen sei auf das Verhalten des 4,7-Volt-Maximums. Der Abfall der Kurve nach diesem Maximum ist nur

[1]) Franck, J. u. Einsporn, E.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 2, S. 18, 1920.

flach und außerdem auf ein enges Spannungsgebiet (etwa 0,1 Volt) beschränkt; die Kurve steigt dann sogleich wieder an, und erst nach dem 4,9-Volt-Maximum erfolgt ein steiler und tiefer Abfall. Der Übergang, welcher die 4,7 Volt erfordert, kann (unter normalen Bedingungen) durch *Licht* nicht veranlaßt werden (denn die Terme $1\,S$, 2^3P_0 haben beide die innere Quantenzahl $j = 0$). Aus den soeben hervorgehobenen Besonderheiten der Kurve, Abb. 25, erkennen wir ein Beispiel für ein Verhalten, dem wir noch öfter begegnen werden. Es scheint, daß allgemein solche Übergänge, welche durch Licht nicht veranlaßt werden, auch durch Elektronenstöße nur mit einer vergleichsweise geringen Wahrscheinlichkeit zu erzwingen sind. Zudem scheint allgemein die Anregungswahrscheinlichkeit für solche Übergänge nur in einem engen Geschwindigkeitsbereich der Elektronen unmittelbar nach Überschreiten der erforderlichen Mindestenergie merklich von Null verschieden zu sein (vgl. Kap. 4).

Die geschilderten Methoden sind verschiedentlich auch zur Untersuchung von Gasen mit Elektronenaffinität (meistens Molekülen) herangezogen worden. Die so erhaltenen Resultate dürften aber wohl kaum Anspruch auf Genauigkeit besitzen. Durch die in Kapitel I, § 3, geschilderten Prozesse der Bildung und des Zerfalls negativer Ionen wird die Geschwindigkeit der Elektronen nach dem Durchgang durch das Gas unter Umständen wesentlich kleiner als die aus der angelegten Spannung berechnete sein. Außerdem darf man bei Molekülen aus dem Abstand der Maxima höchstens auf die besonders häufig vorkommenden Übergänge schließen, da im Molekül stets viele engbenachbarte Anregungsstufen vorhanden sind (Bandenspektren!). Auch auf das Vorhandensein von Dissoziationsprodukten scheint hier nicht immer genügend geachtet zu sein.

Die eleganteste Methode, um aus dem plötzlichen Energieverlust bei der Anregung von Quantensprüngen die zugehörigen Anregungsspannungen zu messen, stammt von G. Hertz[1]). Statt wie bisher die Zahl der Elektronen zu messen, deren Geschwindigkeit einen von Null wesentlich verschiedenen Wert hat, mißt er gerade die Zahl derjenigen Elektronen in Abhängigkeit von der beschleunigenden Spannung, deren Geschwindigkeit fast gleich

[1]) Hertz, G.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 18, S. 304. 1923.

Null ist. Solche Elektronen sind offenbar nur dann vorhanden, wenn die Primärgeschwindigkeit gerade einem der kritischen Voltwerte entspricht. Abb. 26 zeigt ein Schema der verwendeten Anordnung. Die Elektronen werden zwischen dem Glühdraht G und dem Netz N_1 beschleunigt und erleiden Zusammenstöße mit den Gasatomen im feldfreien Innenraum des Käfigs R. Sie diffundieren dann durch das zylindrische Netz N_2 in den Raum zwischen N_2 und der zylindrischen Auffangeplatte P. Für jede Beschleunigungsspannung werden zwei Stromwerte gemessen. Bei dem einen liegt zwischen P und N_2 kein Feld; beim zweiten eine Gegenspannung von 0,2 Volt. Die Differenz beider Stromwerte dividiert durch den Gesamtstrom ergibt den Prozentsatz der Elektronen, die bei der betreffenden Beschleunigungsspannung mit sehr kleiner Geschwindigkeit durch N_2 hindurchtreten; er muß jedesmal ein Maximum zeigen, sobald unter dem Einfluß der Beschleunigungsspannung die Geschwindigkeit der Elektronen einen kritischen Wert überschreitet. Dabei ist man völlig unabhängig von dem Verlauf der Primärelektronenkurve, sowie vom etwaigen Einfluß des Ganges der Ausbeute mit der Geschwindigkeit. Als einziger Nachteil ist zu nennen, daß diese Methode keine automatische Korrektur der Einflüsse von Geschwindigkeitsverteilung, Kontaktpotential usw. zuläßt. Hertz korrigiert die Voltskala durch Benutzung von Helium als Eichgas, dessen kritische Potentiale anderweitig genau festgelegt sind. Abb. 27 zeigt eine von Hertz in einem *Ne-He*-Gemisch erhaltene Kurve. Die beiden

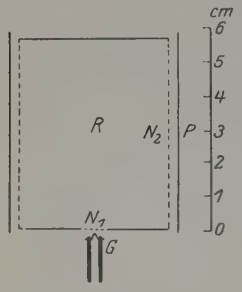


Abb. 26.

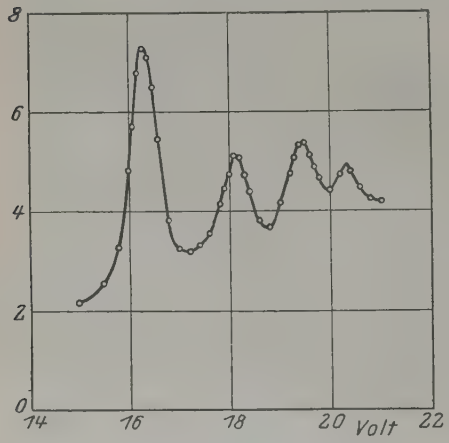


Abb. 27.

ersten Maxima bedeuten Anregungen des *Ne* (16,65 und 18,45). Die beiden letzten gehören zum Helium und dienen als Eichmarken. Zur Untersuchung der Anregung von Quantensprüngen an Molekülen ist die Methode bisher noch nicht benutzt worden. Bei Anbringung gewisser Änderungen sollte ihre Anwendung möglich sein.

Es sei darauf hingewiesen, daß Messungen der Ionisierungsspannung nach der Methode des unelastischen Stoßes ebenfalls möglich sind. Sie lassen sich aber nur dann durchführen, wenn beim Einsetzen der Ionisation schon Sättigung des primären Elektronenstromes besteht; sonst überwiegt die Änderung der Primärstromstärke, da durch das Auftreten positiver Ionen die Raumladung zusammenbricht (vgl. die folgenden Seiten). Bisher ist nach dieser Methode nur eine qualitative Bestimmung der Ionisierungsspannung des Heliums ausgeführt[1]).

Das Gemeinschaftliche der bisher besprochenen Methoden war es, daß die Anregungsspannungen durch Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Primärstrom erhalten wurden. Sie eignen sich auch, wie später besprochen werden wird, zur Messung der Ausbeute an Quantensprüngen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Viel weniger verwendbar sind sie, wie erwähnt, zur genauen Festlegung der Ionisierungsarbeit. Der Grund ist darin gelegen, daß die Quantensprünge, die zur Ionisation führen, von einem Minimalwerte an eine kontinuierliche Folge von Übergängen bilden, so daß alle möglichen Geschwindigkeitsverluste größer als ein Mindestwert bei ihr vorkommen. Will man aus Messungen am Primärstrom die Ionisierungsspannungen bestimmen, so eignen sich dazu besonders die Methoden, die das Zusammenbrechen der Raumladung benutzen, das schon durch das Entstehen einer kleinen Zahl positiver Ionen bewirkt wird. Diese starke Kompensationswirkung der positiven Ionen beruht auf der geringen Fortschreitungsgeschwindigkeit, die sie infolge ihrer großen Masse besitzen. Hierher gehören alle Anordnungen zur Messung der Charakteristik des Elektronenstromes im gaserfüllten Raum. Bei Gasen ohne Elektronenaffinität genügt es, den Strom zwischen der Glühkathode und einer beliebigen Anode zu messen, wenn nur das Verhältnis Druck zur Feldstärke so niedrig gewählt wird, daß ein Teil der Elektronen die zur Erzeugung

[1]) Franck, J. u. Knipping, P.: Phys. Zeitschr. Bd. 18, S. 486. 1919.

der Ionisation nötigen Geschwindigkeiten erreichen können. Man kann dazu nach dem Vorgang von TATE[1]) die gleiche Anordnung benutzen, mit der nach dem Verfahren von FRANCK und HERTZ die erste Anregungsstufe gemessen wird. Das Netz N und die Sammelelektrode A der Abb. 21 werden dazu gemeinsam mit dem Galvanometer verbunden. Das Einsetzen der Ionisation markiert sich dann durch ein jähes Ansteigen des Primärstromes. Der Anstieg ist um so steiler, je weiter man von der Sättigungsspannung entfernt ist. Die Korrektur der Voltskala läßt sich am besten dadurch bewirken, daß man diese Charakteristik abwechselnd mit den Wellenkurven, die die Anregung des ersten Quantensprungs ergeben, aufnimmt. Die aus ihnen sich ergebende Korrektur der Voltskala gilt dann auch für die Ionisierungskurve. Da der Ionisationsanstieg schon durch eine kleine Zahl positiver Ionen bewirkt ist, wird man bei größeren Stromdichten die Korrektur nicht aus der Lage des ersten Maximums entnehmen dürfen, sondern muß auf die erste Abbiegung der Kurve von ihrem glatten Verlauf achten. Diese Meßanordnung hat sich besonders zur Festlegung der Ionisierungsspannungen von Metalldämpfen bewährt. Abb. 28 mag als Beispiel der erhaltenen Resultate dienen. Sie zeigt Kurven, die von FOOTE, MOHLER und STIMSON[2]) im Bleidampf aufgenommen

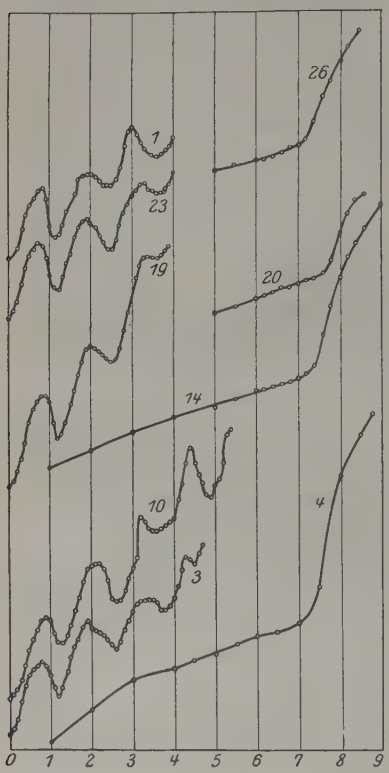


Abb. 28.

[1]) TATE, J. T.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 81. 1917.

[2]) FOOTE, P. D., MOHLER F. L. u. STIMSON H. F.: Bur. Stand. Sci. Pap. Nr. 368. 1920.

sind. Selbst bei den hier notwendigen hohen Temperaturen arbeitet, wie man sieht, die Methode noch sehr gut.

Eine Abart dieser Untersuchungsmethode ist die Aufnahme der Charakteristik mit so großer Stromdichte, daß bis zum Eintritt der Ionisation die Proportionalität der Stromstärke mit $V^{\frac{1}{2}}$ vorliegt (vgl. S. 61). Trägt man die Stromstärke im logarithmischen Maß als Funktion der Beschleunigungsspannung auf, so erhält man beim Einsetzen der Ionisation sehr scharfe Knicke. Zur Korrektur der Voltskala wird dabei am besten das oben erwähnte Ver-

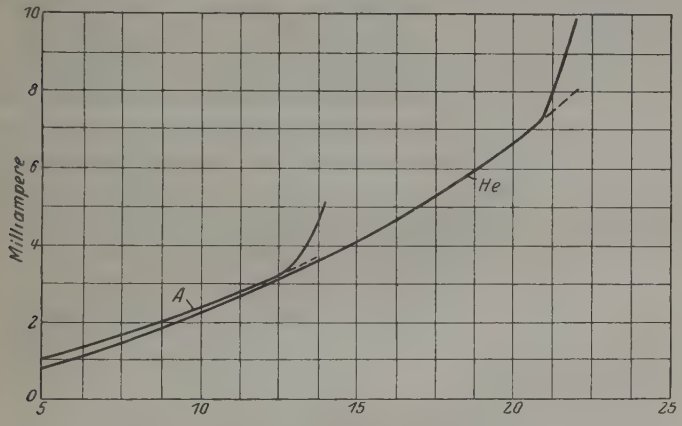


Abb. 29.

fahren benutzt. Vorsicht ist geboten, wenn man Gase mit höheren Anregungsspannungen untersuchen will. Sehr geringe Spuren von Verunreinigungen, die von den Primärelektronen selbst nicht oft genug getroffen werden, um ihre kritischen Voltwerte hervortreten zu lassen, werden bei Anregung von Quantensprüngen an dem zu untersuchenden Gase entweder durch das auftretende ultraviolette Licht, oder durch Stöße zweiter Art (vgl. Kap. V) ionisiert, besonders wenn metastabile Zustände wie bei den Edelgasen vorhanden sind. Dann kommt es leicht zu Verwechslungen zwischen erster Anregungsstufe und Ionisation. Abb. 29, entnommen aus einer Arbeit von Stead und Gossling[1]), gibt ein typisches Beispiel solcher Kurven. Auch hier liegt aus obigen Gründen der kritische Voltwert bei der Anregungsspannung. Zur

[1]) Stead, G. u. Gossling, B. S.: Philosoph. Mag. Bd. 40, S. 413. 1920.

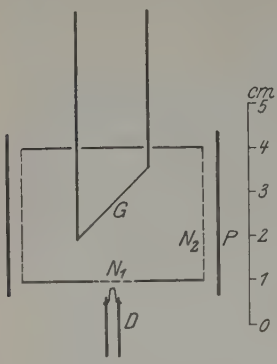


Abb. 30.

Untersuchung von Gasen mit Elektronenaffinität eignen sich die beiden oben beschriebenen Verfahren aus den mehrfach erörterten Gründen schlecht.

Ein Verfahren, das ebenfalls auf Raumladungsbeeinflussung beruht und sehr genaue und sichere Ergebnisse gezeitigt hat, verdankt man G. Hertz. Es besteht darin, daß Elektronen, denen in üblicher Weise eine definierte Geschwindigkeit gegeben ist, durch ein Netz in einen Raum hineinschießen, in dem wiederum ein Glühdraht G der Abb. 30 sich befindet. Zwischen diesem Glühdraht und dem Netz N_2 findet sich ein konstantes schwaches Feld, das die hineingeschossenen Elektronen verzögert. Die Zahl der Elektronen, die

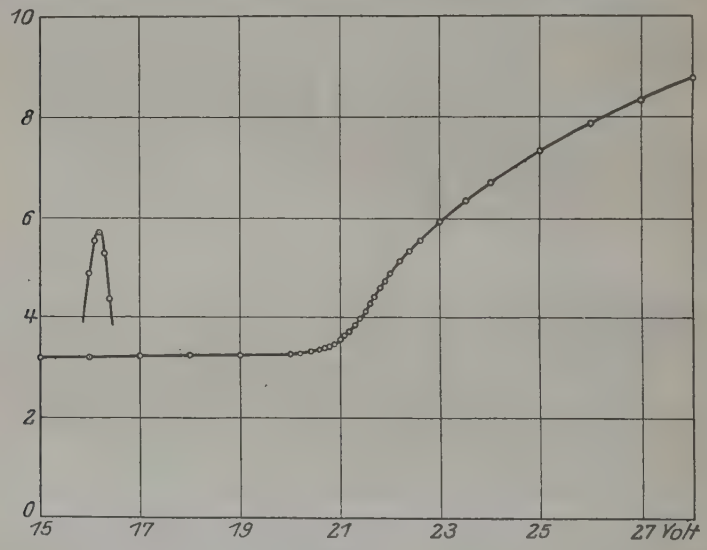


Abb. 31.

nach dem Eintritt durch das Netz auf den dünnen Glühdraht kommt, ist klein gegenüber dem eigenen konstanten Elektronenverlust des Drahtes. Sobald aber die Geschwindigkeit der hineingeschossenen Elektronen genügt, um die Gasatome zu ionisieren, so bricht

wieder die Raumladung zusammen, und der Elektronenverlust steigt sehr stark an. Die Voltskala wird von Hertz durch Bezug auf die erste Anregungsstufe als Eichpunkt korrigiert; es kann nämlich bei geeigneter Anordnung die hier geschilderte Messung der Ionisierungsspannung und die oben erläuterte Hertzsche Bestimmung von Anregungsspannungen im gleichen Apparat ausgeführt werden. Durch Anwendung sehr reiner Gase wird eine Verwechslung von Ionisation durch Elektronenstoß mit sekundärer Ionisation durch Lichtanregung vermieden.

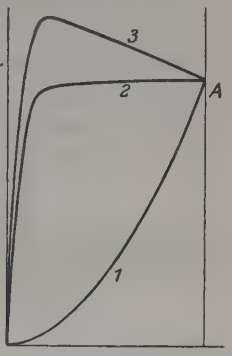


Abb. 32.

Abb. 30 [1]) zeigt das Schema der Apparatur von Hertz, mit der hintereinander Anregung und Ionisation untersucht werden können. Im ersteren Falle wird der Glühdraht G nicht benutzt und mit dem Netzkasten verbunden. Im zweiten Falle wird P mit dem Netzkasten verbunden und der Elektronenverlust von G gemessen. Abb. 31 gibt ein Beispiel des scharfen Einsetzens der Ionisation in Neon. Das Kurvenstück bei 16,65 Volt zeigt den Quantensprung, der als Eichwert benutzt wurde. Für mehratomige Gase ist die Methode bisher nicht angewandt worden; es ist aber kein Grund einzusehen, warum sie bei genügender Vorsicht nicht gute Resultate geben sollte.

Schließlich seien die indirekten Verfahren erwähnt, die aus der niedrigsten Brennspannung eines Lichtbogens zwischen einer Kathode und einer normalen Anode die Ionisierungsspannung bzw. die kleinste Anregungsspannung eines Gases zu ermitteln gestatten. Die Literatur über diesen Gegenstand ist ganz besonders groß [2]). Eine mögliche Deutung der hier vorliegenden Verhältnisse gibt K. T. Compton anschließend an Untersuchungen von Langmuir in seinen letzten Arbeiten über dies Gebiet. Wiederum handelt es sich um Beeinflussung der Raumladung durch die positiven Ionen. Die sich ergebenden Potentialgradienten sind am besten aus einem Diagramm der Abb. 32 abzulesen.

[1]) Hertz, G.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 18, S. 307, 1923.

[2]) Die ältere Literatur ist von Mc. Lennan Proc. Roy. Soc. A. Bd. 31, S. 1, 1918 zusammengestellt, weitere Angaben finden sich im Kap. 3.

Wie auf Seite 59 sei K eine plattenförmige Glühkathode und A eine kalte Anode. Dann wird, wie eben dort ausgeführt ist, das Potentialgefälle unter dem Einfluß der Elektronen etwa durch die Kurve 1 wiedergegeben. Haben wir ein einatomiges Gas nicht zu großer Dichte zwischen den Elektroden und ist die Potentialdifferenz groß genug, um Ionisation der Atome nahe bei A hervorzurufen, so bricht die Raumladung zusammen. Werden genug positive Ionen erzeugt, so kommt es zum Lichtbogen. In ihm wird die negative Raumladung durch die positiven Ionen stark überkompensiert. Der Überschuß der positiven Ionen in der Nähe der Kathode bewirkt dann einen Kathodenfall. Die Potentialverteilung ist etwa derjenigen der Kurve 2 gleich. Bei sehr starken Strömen kann der Kathodenfall größer als die gesamte angelegte Spannung werden, wie Compton und Eckart[1]) durch direkte Messung des Potentialgradienten bewiesen haben (vgl. Kurve 3). Die positiven Ionen und die Elektronen müssen sich unter diesen Bedingungen gegen das elektrische Feld durch Diffussion in Richtung ihres Konzentrationsgefälles bewegen. Bei nicht starker Elektronenemission ist die kleinste Brennspannung sowohl in einatomigen als auch in zweiatomigen Gasen dann identisch mit der Ionisierungsspannung. Bei zweiatomigen Gasen ist, wie es Duffendack[2]) getan hat, der Abstand zwischen den Elektroden sehr klein zu wählen, damit Bildung und Zerfall negativer Ionen und die damit verbundenen Energieverluste der Elektronen keinen wesentlichen Einfluß haben. Naturgemäß ist dieses Verfahren nicht sehr genau, schon deshalb, weil Korrekturen wegen Anfangsgeschwindigkeit usw. nur sehr roh durchzuführen sind. Bei stärkerer Elektronenemission kommt stufenweise Ionisation in Frage, insbesondere dann, wenn metastabile Zustände vorliegen. In diesem Falle ist die kleinste Brennspannung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler identisch mit der kleinsten Anregungsspannung. Die Zündspannung pflegt, da bei ihr erst die nötige Zahl positiver Ionen geschaffen werden muß, höher zu liegen. Bei sehr starker Glut der Kathode sind jedoch kleinste Brennspannungen beobachtet worden, die selbst die niedrigste Anregungsspannung so wesentlich unterschreiten, daß die Differenzen nicht durch

[1]) Compton, K. T. und Eckart, C.: Nature Bd. 114, S. 51. 1924; Phys. Rev. Bd. 25, S. 111. 1925.

[2]) Duffendack, O. S.: Phys. Rev. Bd. 20, S. 665. 1922.

Anfangsgeschwindigkeit der Glühelektroden oder Kontaktpotential erklärt werden können. Bär, Meyer und v. Laue[1]) sowie Compton und Eckart[2]) haben unabhängig voneinander gezeigt, daß in diesem Falle oft Schwingungen für die Abweichung verantwortlich sind. Die negative Charakteristik des Lichtbogens bietet für Entstehung von Schwingungen besonders günstige Bedingungen. Mit normalen Voltmetern wird naturgemäß nur der Mittelwert der Spannung gemessen; die Scheitelwerte der Schwingungen übersteigen die Anregungsspannungen, wie die genannten Autoren durch direkte Messungen gezeigt haben.

Bei sehr starker Elektronenemission gibt es jedoch Fälle, bei denen auch ohne Schwingung die kleinste Brennspannung die niedrigste Anregungsstufe wesentlich unterschreitet. Die Deutung liegt hier in dem Kurvenverlauf der dritten Kurve der Abb. 32. Compton und Eckart erhielten dann einen Kathodenfall, der größer als die angelegte Spannung und gleich oder größer als die kleinste Anregungsspannung war.

§ 3. Untersuchung des ausgelösten Sekundärstromes.

Zur Einleitung dieses Paragraphen seien einige historische Bemerkungen erlaubt. Der Begriff Ionisierungsarbeit eines Atoms, gemessen durch die Beschleunigungsspannung, die ein Elektron durchlaufen haben muß, um beim Stoß ein Atom zu ionisieren, ist viel älter als die Bohrsche Atomtheorie. Er ist bei Untersuchungen über Gasentladungen von Lenard, Thomson und Stark geprägt worden. Auch liegen viele ältere Versuche vor, aus Erfahrungen über Gasentladungen diese Größe quantitativ zu bestimmen. Es sei hier an die erfolgreichsten von Townsend und Stark[3]) erinnert. Da damals eine genauere Kenntnis der Elementarprozesse noch nicht vorlag, so konnten diese indirekten Methoden nur die Größenordnung der Ionisierungsspannung richtig festlegen. Den ersten direkten Versuch zur Messung von Ionisierungs-

[1]) Bär, R., v. Laue, M. und Mayer, E.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 20, S. 83. 1923.

[2]) Eckart, C. und Compton, K. T.: Science Bd. 59, S. 166. 1924; Phys. Rev. Bd. 24, S. 97. 1924.

[3]) Siehe die Lehrbücher: J. J. Thomson, Elektricity through Gases und J. Stark, Die Elektrizität in Gasen sowie J. Townsend, Handbuch der Radiol.

spannungen verdanken wir LENARD[1]), der auch schon damals eine Untersuchungsmethode angegeben hat, die mit einigen Verbesserungen auch heute noch sehr viel verwandt wird; sie ist in Abb. 33 dargestellt. Das allgemeine Prinzip ist, daß man sich (wie im vorigen Paragraphen geschildert) Elektronen gegebener Geschwindigkeit herstellt und sie durch ein Netz N_1 in einen Raum R eintreten läßt, in welchem sie mit den zu untersuchenden Atomen oder Molekülen zusammenstoßen. Durch Anbringung eines starken elektrischen Gegenfeldes werden die Elektronen in diesem Raume gehindert, die dem Netz gegenüberstehende Auffangelektrode A zu erreichen. Das Galvanometer, das mit der Elektrode verbunden ist, bleibt also stromlos, bis die Energie der stoßenden Elektronen in der Nähe des Netzes so groß geworden ist, daß die getroffenen Atome ionisiert werden. Das die Elektronen abbremsende Feld beschleunigt die gebildeten positiven Ionen und zieht sie auf die Sammelelektrode. Von diesem Voltwerte an wird also ein positiver Strom vom Galvanometer angezeigt. LENARD erhielt mit seinem Verfahren für alle untersuchten Gase eine Ionisierungsspannung von 11 Volt. Auch gelegentliche Wiederholungen der Bestimmungen mit diesem Verfahren (DEMBER[2]), v. BAYER[3]) ergaben angenähert diesen Wert. Die Ursache ist wohl darin zu suchen, daß in allen Fällen die Ionisierung von *Hg* gemessen wurde; da sie bei 10,4 Volt liegt, darf die alte LENARDsche Messung als bereits ziemlich genau bezeichnet werden[4]).

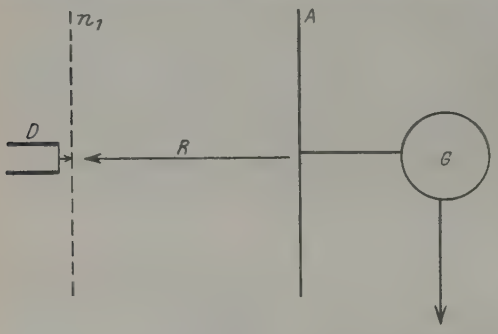


Abb. 33.

[1]) LENARD, Th.: Ann. d. Phys. Bd. 8, S. 149. 1902.

[2]) DEMBER, H.: Ann. d. Phys. Bd. 30, S. 137. 1909.

[3]) v. BAYER, O.: Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 10, S. 96. 1908.

[4]) Trotzdem sind wir nicht ganz überzeugt, daß das von LENARD auch jetzt noch angewandte Verfahren, die Ionisierungsspannungen allgemein als „11-Volt-Grenzen" zu bezeichnen — so daß z. B. *He* eine 11-Volt-

Franck und Hertz[1]) führten mit Lenards Methode zuerst den Nachweis, daß die verschiedenen Gase verschiedene kritische Potentiale hätten. Bald danach kam auch F. Mayer,[2]) ein Schüler Lenards, zu dem gleichen Ergebnis. Während die Mayerschen Werte sich nur zum Teil (vermutlich wegen zu kleiner Primärstromstärke, lichtelektrische Auslösung) reproduzieren ließen, erwies sich später, daß die von Franck und Hertz ermittelten Werte innerhalb der Beobachtungsfehler nicht mit den Ionisierungsspannungen, wohl aber mit den Anregungsspannungen übereinstimmten.

Der Begriff der Anregungsspannung war damals vor der Bohrschen Atomtheorie noch nicht bekannt. Der experimentelle Grund, der eine Verwechslung zwischen Lichtanregung und Ionisation ermöglichte, ist in der Tatsache gelegen, daß bei Aussendung von kurzwelligen Licht, wie es bei der ersten Anregungsstufe in den allermeisten Fällen in Frage kommt, ein lichtelektrischer Effekt an der Sammelelektrode ausgelöst wird. Das Feld, das die Primärelektronen verzögert, beschleunigt diese lichtelektrisch an der Sammelkathode ausgelösten Elektronen. Man mißt also eine positive Aufladung, gerade so, als ob positive Ionen die Elektrode erreicht hätten. Daß in der Tat bei der niedrigen kritischen Spannung, bei der das stoßende Elektron seine Energie an das getroffene Atom (oder Molekül) abgibt, Licht nach der $h\nu$-Beziehung emittiert wird, vermuteten Franck und Hertz nach ihren im Quecksilber mit dem im vorigen Paragraphen besprochenen Verfahren erhaltenen Resultaten und wiesen kurz darauf durch spektrometrische Untersuchungen nach, daß bei 4,9 Volt die Linie 2536,7 Å emittiert wird. Die Bohrsche Theorie war den Autoren damals noch nicht bekannt, obgleich Bohrs erste Arbeit hierüber ein halbes Jahr vorher erschienen war. Sie vermuteten, daß in den meisten Fällen Lichtanregung, aber auch gleichzeitig Ionisation auftritt, da sonst das Auftreten von Ionisation in einem Lichtbogen in dichtem *Hg*-Dampf bei niedrigem Potentialgradien-

---

Grenze bei 24,5 Volt und *Na* eine 11-Volt-Grenze bei 5,1 Volt besitzt — sich auch außerhalb des engeren Kreises der Lenardschüler allgemein einbürgern wird.

[1]) Franck, J. und Hertz, G.: Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 15, S. 34, 1913.

[2]) Mayer, Fr.: Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 1. 1914.

ten unverständlich sei. Die Lösung dieser Schwierigkeit verdankt man VAN DER BIYL[1]), der die Entstehung der Ionisation im Lichtbogen durch *stufenweise* Ionisaton und die in der LENARD-schaltung beobachteten Effekte durch *lichtelektrischen Effekt* erklärte. Auch BOHR wies auf diese letztere Erklärungsmöglichkeit hin. Experimentell ist für die LENARDsche Untersuchungsmethode die Unterscheidung zwischen lichtelektrischem Effekt und Ionisation zuerst von DAVIS und GOUCHER[2]) durchgeführt worden. Wir gehen auf ihr Verfahren und andere ähnliche etwas später ein und wollen nunmehr zuerst das abgeänderte LENARDsche Verfahren besprechen, mit dem eine große Menge von Resultaten über Anregung von Quantensprüngen gewonnen sind.

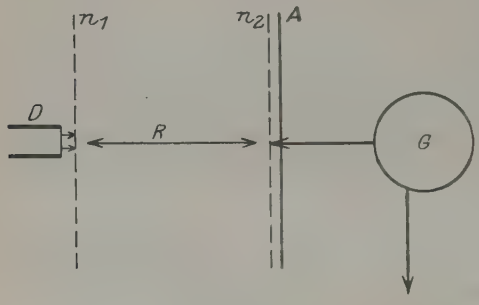


Abb. 34.

Die meistens benutzte Änderung[3]) besteht, wie Abb. 34 versinnbildlicht, in der Einfügung eines zweiten Netzes N_2 und der dadurch bedingten Veränderung der Schaltung. Zwischen dem Glühdraht und dem Netz N_1 wird den Elektronen ihre Geschwindigkeit gegeben. Zwischen den beiden Netzen stoßen sie mit den Atomen zusammen, während ihre Geschwindigkeit meist durch ein schwaches elektrisches Feld wenig weiter gesteigert wird. Zwischen dem zweiten Netz und dem Auffänger liegt die starke Spannung, die die Primärelektronen wieder zurückwirft. Beobachtet wird, wie in der alten Schaltung, das Auftreten eines positiven Stromes von dem Voltwert an, bei dem zuerst Lichtanregung stattfindet. Beim Eintreten der Ionisation wird der gemessene kundärstrom sehr verstärkt. Den Teil der Stromkurve, der unterhalb dieses Voltwertes liegt, nennt man die lichtelektrische Kurve.

---

[1]) VAN DER BIYL, H. J.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 546. 1917.

[2]) DAVIS, B. und GOUCHER, F. S.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 101. 1917.

[3]) HORTON, F. u. DAVIS, A.: Proc. Roy. Soc. Bd. 95, S. 408. 1919. FRANCK, J. u. KNIPPING, P.: Phys. Z. Bd. 20, S. 481. 1919. FOOTE, P. D. und MOHLER, F. L.: Phys. Rev. Bd. 15, S. 321. 1920.

Man erreicht durch Einführung des getrennten Stoßraumes eine viel bessere Ausnutzung der Elektronenstöße, so daß man auch schwache Effekte gut nachweisen kann. So erhält man bei Untersuchung der lichtelektrischen Kurve Ströme als Funktion der Ge-

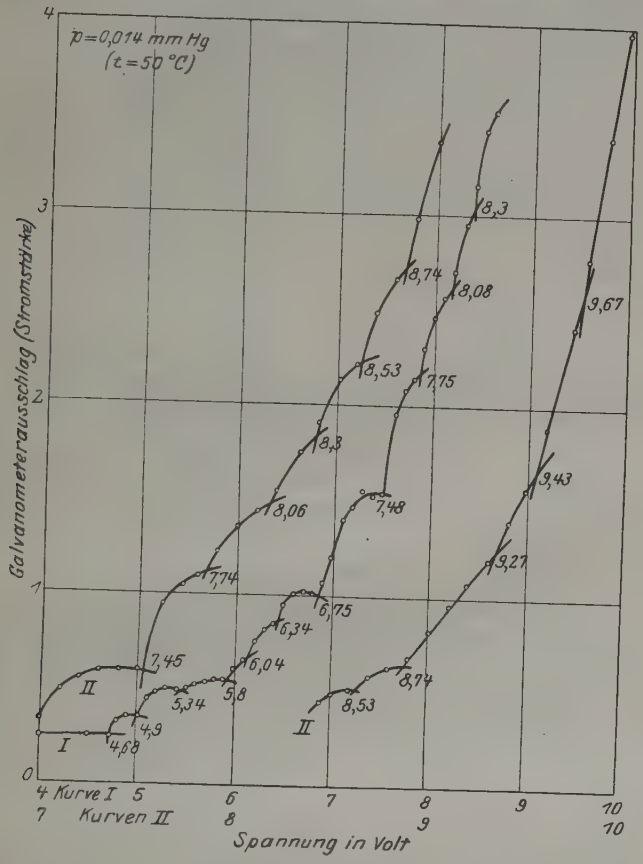


Abb. 35.

schwindigkeit der Primärelektronen, die von der ersten Anregungsspannung an jedesmal dann einen verstärkten Anstieg, also einen Knick zeigen, wenn ein neuer Quantensprung angeregt wird. Wesentlich für die Kurvenform ist jedoch, wie besonders betont sei, nicht nur die direkte Änderung der Stärke des lichtelektrischen Effekts, sondern auch die durch plötzliche Änderung

der Elektronengeschwindigkeiten bei den kritischen Voltwerten bedingten Änderungen der Raumladung und der Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen. Natürlich muß man, um alle Feinheiten beobachten zu können, die Elektronenemission sehr konstant halten und für möglichst gleichmäßige Primärgeschwindigkeit der Elektronen sorgen. Außerdem wird man, um nicht zu große Feldverzerrungen durch Raumladung zu erhalten, mit schwachen Primärströmen arbeiten. Abb. 35 zeigt eine lichtelektrische Kurve, die im Quecksilberdampf von Franck und Einsporn[1]) erhalten wurde. Um das plötzliche Einsetzen des Stromes bei 4,68 Volt deutlicher sichtbar zu machen, ist in der mit *I* bezeichneten Kurve die Nullinie ein Stück über der Abszissenachse gezeichnet. Die Kurven *II* sind die Anschlußkurven am Ende von *I*. Man sieht, daß mit wachsender Spannung immer weitere neue Knicke auftauchen. Die aus der Lage der Knicke nach der $h\nu$-Beziehung sich ergebenden Wellenlängen sollen bei der Diskussion der Resultate besprochen werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß der 4,7 Volt-Knick, da die mit 4,7 Volt Energieaufwand in den $2^3 P_0$-Zustand gehobenen Atome nicht strahlen können, nur durch sekundäre Wirkungen bemerkbar wird. Neben den oben erörterten Einflüssen der Raumladung kommt insbesondere die Möglichkeit in Betracht, daß die Atome im langlebigen $2^3 P_0$-Zustand erneut von Elektronen getroffen und in höhere, strahlungsfähige Zustände gebracht werden. Dasselbe gilt für den $2^3 P_2$-Zustand bei 5,43 Volt. Die letzten Knicke in Kurve *II* sind übrigens durch die gemessenen Punkte durchaus nicht sicher festgelegt. Die Auszeichnung der Kurve in diesem Gebiet soll lediglich zeigen, daß die empirischen Ergebnisse den theoretischen Erwartungen zum mindesten nicht widersprechen.

Dymond[2]) hat im Rutherfordschen Institut ein Verfahren ausgearbeitet, um die Lage der Knicke besser zu erkennen. Er erreicht das durch Überlagerung eines kleinen Wechselpotentials über die Gleichstromspannung. An all den Stellen, an denen die Kurve gleichmäßig ansteigt, wird diese Überlagerung den Kurvencharakter nicht verändern, an den kritischen Stellen wird jedoch der zeitweise Anstieg des Potentials über die kritische Spannung

[1]) Franck, J. u. Einsporn, E.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 2, S. 18. 1920.
[2]) Dymond, E. G.: Proc. Roy. Soc London, A. Bd. 107, S. 291. 1925.

die Stromstärke wesentlich erhöhen. Bei Anwendung auf eine Untersuchung des Heliums hat er mit diesem Verfahren gute Resultate erhalten.

Abb. 36[1]) zeigt das plötzliche Einsetzen der Ionisation im Quecksilberdampf. Der lichtelektrische Teil der Kurve erstreckt sich bis zum Punkte 10,5 Volt der Spannungsskala; die wahre Ionisierungsspannung liegt nach Anbringung der Korrektur bei 10,38 Volt. Hinzuweisen ist auf den über ca. 0,8 Volt sich erstreckenden steileren Anstieg der Kurve vor dem eigentlichen Einsetzen der Ionisation. Dieser Anstieg ist nicht nur durch die sich häufenden Linien am Ende der Serie hervorgerufen, sondern auch bedingt durch die Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen, von denen die wenigen, die besonders schnell sind, schon einen im Vergleich zum lichtelektrischen Strom bemerkbaren Ionisationsstrom hervorzurufen vermögen. Will man die Ionisierungsspannung durch Eichung mittels der lichtelektrischen Knicke festlegen, so muß man infolgedessen den Beginn des starken Anstiegs, der in der abgezeichneten Kurve fast senkrecht in die Höhe geht, als Wert für die Ionisierungsspannung einsetzen. Durch unrichtige Interpretation dieser Verhältnisse scheinen manche ältere Resultate über Messung der Ionisierungsspannung zu niedrig angegeben zu sein.

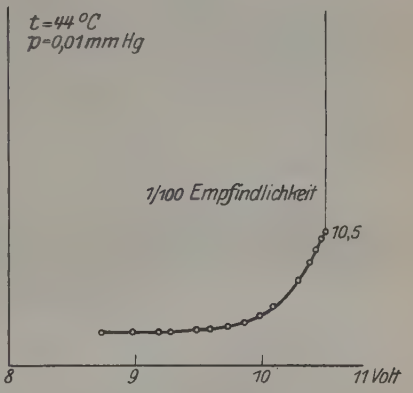


Abb. 36.

Die Korrekturen der Voltskala sind bei Anwendung dieser Methode auf sehr verschiedene Weisen vorgenommen worden. Die häufigste besteht in der direkten Messung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen durch Benutzung von Gegenfeldern zwischen N_2 und A. Dieses Verfahren setzt voraus, daß an den Netzen keine elektrischen Doppelschichten sich befinden. Ihr

[1]) Einsporn, E.: A. a. O., Fußnote 1, S. 86.

Vorhandensein würde naturgemäß die Messung der Geschwindigkeitsverteilung fälschen.

Weiter ist öfters in einatomigen Gasen das Verfahren benutzt, die Lage des ersten Quantensprunges durch periodische Wiederholung festzulegen. Man verfährt dazu folgendermaßen: Der Druck wird möglichst hoch gewählt, so daß schon zwischen D und N_1 viele Zusammenstöße liegen. Bei Steigerung der Spannung erfolgt dann der erste unelastische Stoß zwischen N_1 und N_2 im schwachen elektrischen Feld. Steigt die Geschwindigkeit der

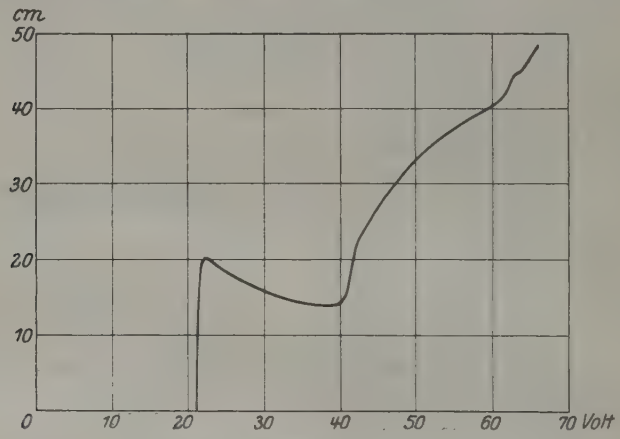


Abb. 37.

Elektronen auf das doppelte, so erfolgt der erste unelastische Stoß zwischen D und N_1 (im starken Felde), die Elektronen gewinnen wiederum in der in Kap. 2, § 2 beschriebenen Weise Energie und verlieren das zweite Mal ihre Energie im Raum R (im schwachen Feld).

Abb. 37 zeigt, wie z. B. in *He* sich die periodische Wiederholung markiert. Die Methode als solche ist zuverlässig. Große Vorsicht ist jedoch geboten, wenn der ersten Anregungsstufe eine nahe benachbarte mit größerer Übergangswahrscheinlichkeit folgt. In diesem Falle entspricht der zweite Anstieg der Kurve nicht der doppelten Anregung des ersten Quantensprunges, also nicht $2\,V_a$ (wo V_a die erste Anregungsstufe bedeutet), sondern entspricht der Summe von $V_a + V_b$ (wobei mit V_b das nächsthöhere kritische Potential bezeichnet wird). Dieses Resultat ergibt sich, da beim zweiten Knicke der Kurve die Anregung einmal

in einem Gebiet erfolgt, wo das Verhältnis von Druck zur Feldstärke klein ist, und nur das zweite Mal zwischen den Netzen in dem Gebiet, in dem dies Verhältnis groß ist. Nur in diesem letzteren Falle ist also das Auftreten des energetisch niedrigsten, wenn auch schwachen Quantensprunges bevorzugt. Gerade in dem abgebildeten Beispiel beim Helium haben Franck und Knipping[1]) durch unrichtige Deutung ihrer Messungen einen Fehler in der Festlegung der Voltskala gemacht. Das zeigte sich, als nach optischer Festlegung der kritischen Potentiale des *He* durch Lyman[2]) die Resultate der Elektronenstoßmethode im Helium hiermit verglichen wurden[3]). Nachdem optische Bestimmungen der kritischen Potentiale für dieses Gas vorliegen, ist es das beste, jede Korrektur der Voltskala bei dem Lenardschen Verfahren durch Benutzung von Helium als Eichgas vorzunehmen, da die hochgelegenen typischen Anregungsspannungen des *He* in den Kurven deutlich hervortreten. Erfreulicherweise sind schon vor der Festlegung des optischen Wertes für *He* viele Untersuchungen auch in mehratomigen Gasen mit *He* als Eichgas gemacht, so daß eine sichere Korrektur der Voltskala für diese Untersuchungen nachträglich möglich ist.

Das Verfahren von Lenard ist besonders in der abgeänderten Form sowohl für Messungen in einatomigen als auch in mehratomigen Gasen geeignet. Zur Messung der Anregungsspannungen dürfte es dem von Franck und Hertz bzw. dem neuen von Hertz angegebenen Verfahren, die in Kap. 2 § 2 besprochen sind, in bezug auf die Genauigkeit unterlegen sein, da die genaue Lage der Knicke bzw. die Korrektur der Voltskala sich schwerer feststellen läßt als bei diesen. Zur Messung der Ionisierungsspannungen ist es insofern den bisher besprochenen Verfahren überlegen, als es sich auch eignet, die Voltwerte festzulegen, bei denen den getroffenen Gasatomen zwei Elektronen auf einmal entrissen werden (s. z. B. Franck und Knipping).

§ 4. Unterscheidung von Anregung und Ionisierung.

Bei Anwendung der in § 3 geschilderten Methode zur Bestimmung von Anregungs- und Ionisierungsspannungen kann die Frage,

[1]) Franck, J. u. Knipping, P.: Phys. Zeitschr. Bd. 20, S. 484. 1919.
[2]) Lyman, Th.: Nature Bd. 110, S. 278. 1922.
[3]) Franck, J.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 11, S. 155. 1922.

ob ein bestimmtes gemessenes kritisches Potential einer Anregung oder einer Ionisierung entspricht, nur nach der *Stärke* des Effekts beurteilt werden. Allgemein ist die Wirkung der Anregungen viel geringer als die der Ionisierung. Davis und Goucher[1]) haben zwischen den beiden Effekten sicherer zu unterscheiden gelehrt, indem sie vor der Sammelelektrode A (siehe Abb. 38) ein zweites Drahtnetz anbrachten und zwischen dieses und die Elektrode A ein schwaches Feld so legten, daß die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen zum Auffänger zurückgezogen werden; dagegen erreichen die am Netz ausgelösten Elektronen jetzt den Auffänger und laden ihn negativ auf. Bei der Spannung, bei der Ionisation eintritt, kehrt der Strom seine Richtung um und geht zu positiven Werten über. Die Kurve der Abb. 39[1]) zeigt Ergebnisse in *Hg*-Dampf. Man erkennt Anregungen bei 4,9 und 6,7 Volt sowie Ionisierung bei 10,4 Volt. Diese Feststellung, daß Ionisierung wirklich erst bei 10,4 Volt einsetzt und bei 4,9 nur Strahlung auftritt — was auf Grund der Bohrschen Theorie zu fordern ist — hat damals einen wichtigen Fortschritt bedeutet. Auch bei dieser Methode kann das Auflösungsvermögen durch Einführung eines weiteren negativ geladenen Netzes vergrößert werden.

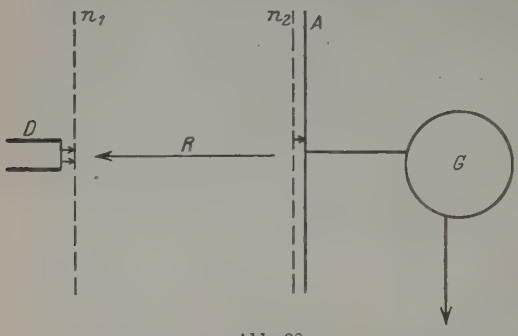


Abb. 38.

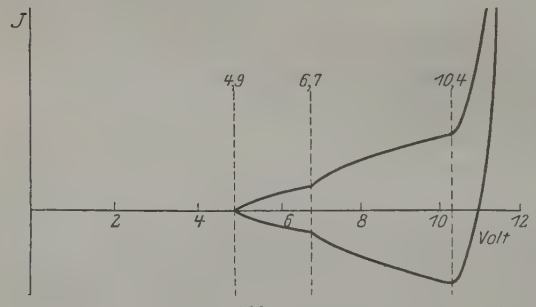


Abb. 39.

[1]) Davis, B. u. Goucher, F. S.: A. a. O., Fußnote 2, S. 84.

Wie in der Literatur vorliegende Beispiele zeigen, ist jedoch hierbei große Vorsicht in der Deutung der Ergebnisse notwendig. Man hat zu bedenken, daß auch an den Drahtnetzen Elektronen ausgelöst werden, die bei Anbringung hierfür geeigneter Schaltungen ihrerseits Ionisation hervorrufen können; z. B. ist die Angabe von Frank Horton und Ann. Davies[1]) über mehrere Ionisierungsspannungen des Neons offenbar nicht richtig; die Beobachtungen sind anscheinend auf solche Sekundäreffekte zurückzuführen.

Ein anderes Verfahren, zwischen Anregung und Ionisierung zu unterscheiden, hat Compton[2]) angegeben. Er benutzt die unveränderte Lenard-Schaltung, wie sie Abb. 40 andeutet. Die Auffangelektrode ist jedoch bei Compton ein drehbarer Faradaykäfig, der mit einem Drahtnetz bespannt ist; man kann durch Drehung um die Achse A erreichen, daß wahlweise der massive Boden des Käfigs oder der netzüberspannte Hohlraum H als Auffänger dient. Treffen positive Ionen auf, so muß die beobachtete Aufladung unabhängig sein von der Stellung des Auffängers. Wird dagegen der Faradaykäfig einer lichtelektrisch wirkenden Strahlung ausgesetzt, so muß eine Drehung den Effekt merklich beeinflussen. Wird der Boden getroffen, so verlassen alle ausgelösten Elektronen den Auffänger. Wird die Netzseite exponiert, so verlassen ihn nur diejenigen, die an der Vorderseite des Netzes ausgelöst werden, während alle im Innern des Käfigs ent-

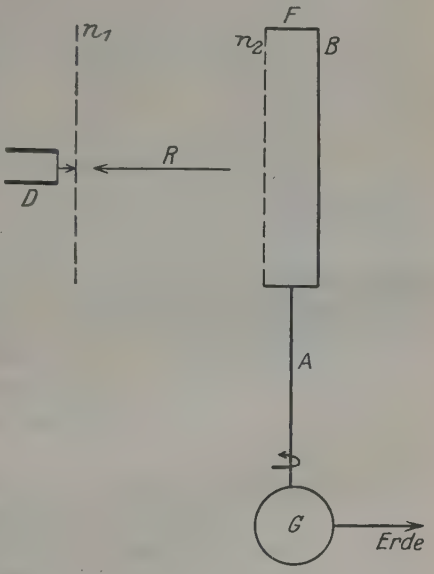


Abb. 40.

[1]) Horton, F. u. Davies, A. C.: Proc. Roy. Soc., Ser. A. Bd. 98, S. 124. 1920.

[2]) Compton. K. T.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 553. 1920.

stehenden Elektronen wieder eingefangen werden. Das Verhältnis der Ströme in beiden Stellungen läßt sich berechnen, aber auch durch direkte Eichung durch Bestrahlung mit einer unabhängigen Lichtquelle feststellen. COMPTON hat mit dieser Anordnung Helium untersucht und findet, daß auch im ganz reinen Helium schon von der ersten Grenze der Lichtanregung an eine schwache Ionisation auftritt, während die starke Ionisation bei der von anderen Autoren bestimmten Ionisierungsspannung einsetzt. Das Resultat erklärt sich durch stufenweise Ionisation unter Mitwirkung

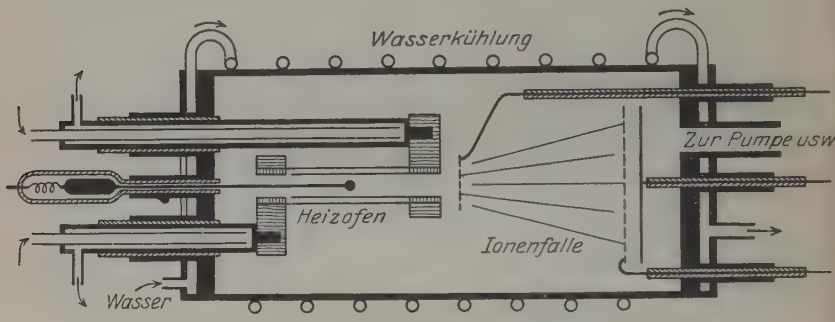


Abb. 41.

eines metastabilen Zustandes. Auch geringe Verunreinigungen wirken im gleichen Sinne (vgl. Kap. 3, § 3). Fast immer, wenn bei kritischen Spannungen sich nach den besprochenen Verfahren schwache Ionisation neben Lichtstrahlung findet, handelt es sich um einen der genannten sekundären Effekte.

Ein weiteres einfaches Verfahren zur Unterscheidung von Lichtanregung und Ionisation beschreiben OLMSTEAD und MACKAY. Als Auffangelektrode wird je nach Bedarf entweder eine Platte oder ein Draht gewählt[1])[2]). Lichtelektrisch ist nur die erstere merklich empfindlich, während für den Strom der positiven Ionen die Größe der Oberfläche keine Rolle spielt.

Zum Schlusse sei die Apparatur besprochen, mit der OLMSTEAD und COMPTON[3]) eine Durchführung der Messung von Anregungsspannungen im dissoziierten Wasserstoff, also an H-Atomen

[1]) OLMSTEAD, P. S.: Phys. Rev. Bd. 20, S. 613. 1922.
[2]) MACKAY, C. A.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923.
[3]) OLMSTEAD, P. S. u. COMPTON, K. T.: Phys. Rev. Bd. 22, S. 559. 1923.

gelang. Auch hier besteht das Meßprinzip in der Aufnahme einer lichtelektrischen Kurve unter Bedingungen, durch die die Elektronen des Primärstromes gehindert werden, die Sammelelektrode zu erreichen. Die Bedeutung dieser Arbeit liegt in der Experimentierkunst, mit der es den Verfassern gelungen ist, der schwierigen Aufgabe Herr zu werden, die Messungen bei einer Temperatur von 2500^0 abs. auszuführen.

Eine genauere Erläuterung der Abbildung erübrigt sich, da die wesentlichen Teile in der Abbildung bezeichnet sind. Die Elektronen kommen von der glühenden Kugel im Innern des Ofens. Sie besteht aus einem Metall mit kleinem Werte von φ. Die Elektronen werden durch schrittweis steigende Spannungen auf das glühende Metallrohr zu beschleunigt. Druck und Temperatur wurden so gewählt, daß der Wasserstoff im Ofenrohr praktisch völlig dissoziiert war. Der Abstand von der Kugel zur Wand des Rohres war vergleichbar der freien Weglänge der Elektronen, so daß Atome in der Nähe desselben von Elektronen getroffen wurden, die eine der Gesamtpotentialdifferenz entsprechende Geschwindigkeit besitzen. Durch die Ionen und Elektronenfalle, die sich vor der Auffangeplatte befindet, wird dieselbe vor allen Einwirkungen außer der aus dem Ofen dringenden Lichtstrahlung geschützt. Es ergibt sich eine ansteigende Kurve mit Knicken bei den kritischen Potentialen der H-Atome (vgl. Kap. 3, § 2).

§ 5. Spektroskopische Beobachtung.

Durch die in den vorangehenden Paragraphen besprochenen Untersuchungsmethoden — Messung des Energieverlustes der stoßenden Elektronen und des ausgelösten Sekundärstromes — ist die Gültigkeit der Quantenmechanik bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen und Molekülen bewiesen worden. Darüber hinaus sind eine große Reihe von ausgezeichneten Energiebeträgen, die die atomaren Gebilde quantenhaft aufzunehmen vermögen, gemessen und das Auftreten von Strahlung als Folge der Anregung von Quantenübergängen beobachtet worden. Die Wellenlängen der dabei auftretenden Strahlungen sind nur aus der Frequenzgleichung berechnet worden. Der direkte Beweis der Gültigkeit dieser Gleichung konnte erst durch spektroskopische Beobachtung erbracht werden. Auch hier setzen Untersuchungen über

die Anregungsspannungen von Spektrallinien (bzw. Serien, für die man damals eine gemeinschaftliche Anregungsenergie vermutete) lange vor der Bohrschen Theorie ein und auch hier sind es Lenard und vor allem Stark, die eine große Menge von Beobachtungsmaterial und theoretischen Überlegungen vorgelegt haben. Ihre Methoden beruhen fast durchweg auf Beobachtungen der spektralen Verteilung der Emissionen der Gasentladungen bzw. von Flammen. Dem Thema des vorliegenden Buches entsprechend können wir auf diese Untersuchungen nur hinweisen und besprechen nur die Methoden, die die einzelnen Elementarprozesse zu trennen vermögen.

Den ersten Vorstoß auf diesem Gebiete machten Gehrcke und Seeliger[1]). Sie ließen ein Bündel Kathodenstrahlen, das von einer Glühkathode kam, in ein elektrisches Feld eintreten, in dem die Elektronen abgebremst wurden und untersuchten spektroskopisch die Lichtemission längs der Kathodenstrahlenbahn. Besonders wenn die Bahnrichtung der Elektronen schief zur Feldrichtung stand und die Bahn dadurch zu einer Parabel umgebogen wurde, ließen sich die Effekte, die durch die Elektronen verschiedener Geschwindigkeit ausgelöst wurden, gut beobachten. Wegen der Beeinflussung der Feldverteilung durch die freien Ladungen wurden quantitativ brauchbare Resultate mit dieser Methode bisher nicht erhalten. Jedoch ergab sich gleich in den ersten Arbeiten von Gehrcke und Seeliger das wichtige Resultat, daß es eine scharfe untere Grenze der Kathodenstrahlgeschwindigkeit für die Anregung der Lichtemission gibt. Weitere Resultate, die von den genannten und anderen Autoren mit gleichen und sehr ähnlichen Anordnungen über den Gang der Lichtstärke gewisser Spektrallinien mit der Geschwindigkeit der Elektronen erhalten wurden, sollten im Kap. 4 besprochen werden, da sie sich nicht auf die Festlegung der Anregungsspannung beziehen.

Den nächsten wichtigen Fortschritt verdankt man Rau[2]). Er beschleunigte Elektronen, die von einer Glühkathode kamen und ließ sie durch einen Schlitz in einen feldfreien Raum eintreten. Er beobachtete die Lichtemission sowohl im Beschleunigungsfelde wie auch im feldfreien Raum. In einigen Fällen wird ein Magnet-

[1]) Gehrcke, E. u. Seeliger R.: Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. B. 14, S. 335 u. 1023. 1912.

[2]) Rau, H.: Phys. Med. Ges. Würzburg Nr., 2, S. 20. 1914.

feld parallel zur Richtung des Elektronenstrahls geschaltet, um die Bahn des Strahles und damit die Lichtemission zu konzentrieren. Im Prinzip benutzt Rau schon die Anordnung, mit der in letzter Zeit genaue Werte für Anregungsspannungen gemessen werden. Auch hat er sich als erster das Ziel gesetzt, auf diese Weise die Behauptungen der Bohrschen Theorie zu prüfen. Er kommt in der Tat beim Helium zu dem Resultat, daß die Glieder einer Serie Anregungsspannungen besitzen, die mit der Gliednummer ansteigen. Absolutwerte konnte er nicht festlegen wegen der Feldverzerrungen durch Raumladungen. Da in seiner Untersuchung ein Leuchten des Gases erst oberhalb der Ionisierungsspannung eintritt, und das schrittweise Erscheinen von Bogenlinien erst etwa 5 Volt oberhalb der Ionisierungsspannung beobachtet wird, so kann nicht mit Sicherheit aus der Arbeit entnommen werden, inwieweit das Auftauchen der höheren Serienglieder bei schrittweise wachsender Spannung durch die mit der Gliednummer zunehmende Lichtschwäche dieser Linien hervorgerufen ist.

Die erste optische Beobachtung einer Spektrallinie bei genau definierter Anregungsspannung ergab die Untersuchungsmethode von Franck und Hertz[1]), die in Kap. 2, § 2 besprochen ist. Sie bestand darin, daß spektroskopisch das Auftreten der Linien 2536,7 Å des Quecksilbers festgestellt wurde, sobald unter den auf Seite 54 geschilderten Bedingungen der unelastische Zusammenstoß von 4,9 Volt-Elektronen mit *Hg*-Atomen einsetzt. Dieses Verfahren ist zur Beobachtung von Resonanzlinien einer großen Zahl von einatomigen Gasen mit niedriger Anregungsspannung benutzt worden. In der amerikanischen Literatur wird es als Anregung eines Einlinienspektrums bezeichnet.

Abb. 42 bringt als Beispiel im Spektogramm eine Aufnahme der Resonanzlinie des *Ca*, die bei 1,88 Volt angeregt wird (entnommen aus einer Arbeit von Mohler (a. a. O). Darüber gedruckt ist das Bogenspektrum des *Ca*.

Zur Untersuchung der Anregungsspannungen der höheren Serienglieder sind, wie erwähnt, fast nur die Methoden herangezogen, die der Gehrcke-Seeliger bzw. Rau'schen ähneln. Verschiedene Hilfsmittel sind verwandt, um die Intensität zu ver-

---

[1]) Franck, J. u. Hertz, G.: Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 16, S. 512, 1914.

größern. Z. B. haben Foote, Meggers und Mohler[1]) die Glühkathode sehr nahe an das positiv geladene Netz (bezw. eine statt dessen benutzte Drahtspirale) herangebracht, um trotz der geringen anzuwendenden Spannungsdifferenz eine hohe Feldstärke und hinreichende Intensität des Elektronenstromes zu erreichen. Jenseits des Netzes finden die Anregungen oder Ionisierungen wieder in einem Raume zwischen Elektroden gleichen Potentiales statt; kumulative Effekte werden durch Kleinheit

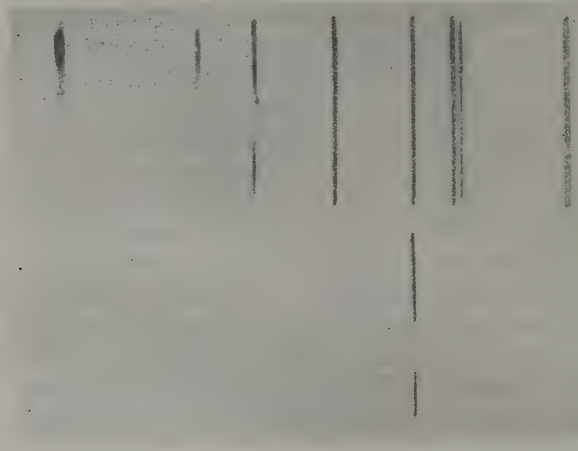


Abb. 42.

des Gasdruckes zu unterdrücken gesucht. Allerdings sind auf diese Weise offenbar nur solche sekundäre Effekte zu beseitigen, welche z. B. durch Zusammenstöße angeregter Atome mit anderen Atomen zustande kommen. Dagegen hängt die prozentuale Wahrscheinlichkeit für das Auftreffen weiterer Elektronen auf bereits angeregte Atome vor deren Rückgang in den Normalzustand nur von der Stromdichte ab.

Erheblich behindert werden die spektroskopischen Beobachtungen durch die oben besprochenen *Raumladungseffekte*. Diese bewirken, daß in dem „feldfreien" Raume zwischen dem positiven Netz und der Anodenplatte durchaus nicht gleichmäßig das ge-

[1]) Foote, P. D., Meggers, W. F. u. Mohler, F. L.: Phil. Mag. Bd. 42, S. 1002. 1921; Bd. 43. S. 659. 1922; Astrophys. Journ. Bd. 55, S. 145. 1922.

meinsame Potential dieser beiden Elektroden herrscht. Vielmehr ist der größte Teil dieses Raumes wegen der negativen Raumladung auf einem tieferen Potential, welches erst dicht vor der Anodenplatte bis zu deren Potential anwächst[1]). Es werden sich deshalb ähnliche Verhältnisse ergeben, wie sie ohne Störung durch Raumladungen entstehen würden, wenn das angelegte beschleunigende Feld nicht auf den engen Raum zwischen Kathode und positivem Netz zusammengedrängt, sondern auf einen weiteren Bereich auseinandergezogen wäre. Es ist daher verständlich, daß im größten Teile des Raumes zwischen dem positiven Netz und der Anodenplatte z. B. bei Alkali- und Erdalkalidämpfen nur die Resonanzlinien (1^2S — $2^2P_{1,2}$ bzw. 1^1S — 2^1P, 1^1S — 2^3P_1) unterhalb der Ionisierungsspannung erscheinen — ganz entsprechend dem alleinigen Auftreten der zu den Bogenspannungen gehörigen Knicke in den Kurven, Abb. 22a, b, c. Kap. 2 § 2. Das Verhältnis Feldstärke zu Druck ist eben auf diese Weise in dem größten Teile des Rohres klein. Daher treten die höheren Serienglieder noch nicht bei den angelegten Spannungen auf, die man theoretisch erwarten würde. Erst bei der Ionisierungsspannung, wenn die Raumladung neutralisiert wird, tritt plötzlich das ganze Spektrum in Erscheinung. Diese Verhältnisse haben zu der eine Zeitlang von vielen Seiten vertretenen Meinung geführt, daß — im Gegensatz zu den Forderungen der Bohrschen Theorie und den Resultaten der Untersuchung des Sekundärstromes — nur die Resonanzlinien durch Elektronen einer Geschwindigkeit unterhalb der Ionisierungsenergie angeregt werden können, während das gesamte Bogenspektrum nur durch Wiedervereinigung zustande kommen sollte.

Der Einfluß der Raumladungen wurde erkannt von Hertz[2]), Eldridge[3]) und Hughes und Hagenow[4]), welche höhere Serienglieder von den zugehörigen Spannungen an feststellen konnten. Eldridge beobachtete das nahe an der Anodenplatte erzeugte Spektrum. Dort erreichen diejenigen Elektronen, welche vorher

---

[1]) Natürlich muß das gleiche auch unmittelbar an den Drähten des positiven Netzes stattfinden.

[2]) Hertz, G.: Zeitschr. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924; vgl. auch Hertz, G. u. Scharp de Visser, J. C.: ebenda Bd. 31, S. 470. 1925.

[3]) Eldridge, J. A.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 685. 1924.

[4]) Hughes, A. L. u. Hagenow, C. F.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 299. 1924.

keinen unelastischen Zusammenstoß erlitten haben, nach dem oben Ausgeführten wirklich die der angelegten Spannung (mit Korrektionen) entsprechende Geschwindigkeit, so daß auch die höheren Serienglieder schrittweise angeregt werden. Hertz sowie Hughes und Hagenow vermieden die störenden Raumladungen durch Benutzung sehr geringer Stromdichten. Bei Hertz wurde die Stromstärke niemals höher als 0,1 Milliampere gewählt und durch lange Exposition der photographischen Platten die Kleinheit der erzeugten Lichtintensität ausgeglichen. Hughes und Hagenow erreichten durch Wahl einer sehr großen Kathode (10 cm langer Zylinder) Stromstärken bis 1 Milliampere bei geringer Stromdichte. Hertz hat neuerdings einen besonderen Kunstgriff angewandt, durch den die Ergebnisse noch wesentlich verbessert werden. Er setzte dem untersuchten Gase in geringer Menge ein Gas hinzu, dessen *Ionisierungsspannung unterhalb des untersuchten Spannungsbereiches* liegt; man erhält dann einige positive Ionen im Gase welche die Raumladung weitgehend kompensieren.

Während sich so der Widerspruch gegen die von der Bohrschen Theorie geforderte Anregung jeder einzelnen Spektrallinie durch Elektronenstoß mit der berechneten Mindestenergie aufklärte, sind bisher die Bedingungen für das Auftreten eines *Wiedervereinigungsleuchtens* noch sehr wenig klargestellt. Viele in der Literatur sich findende Behauptungen über seine Beobachtung scheinen durchaus nicht beweiskräftig. In der normalen Geißlerentladung, also bei Vorhandensein zahlreicher positiver Ionen ist das auftretende Linienspektrum gewiß nicht zu einem merklichen Anteil durch Wiedervereinigung und nachfolgendes stufenweises Herunterfallen des angeregten Elektrons bis in die Grundbahn erzeugt. Denn unter geeigneten Bedingungen — Verhältnis Druck zu Feldstärke hinreichend groß — treten nur die ersten Glieder der Spektralserien auf, während die höheren die Intensität Null besitzen. Dieser Effekt kann nicht dadurch gedeutet werden, daß bei höherem Druck die von höheren Zuständen eines Atoms ausgehende *Emission* etwa wegen starker Störungen durch andere Atome unterbunden würde; denn man kann, wie schon Seite 67 hervorgehoben und erläutert wurde, die höheren Serienlinien gut ausgebildet erhalten bei einem starken Partialdruck von zugemischten Edelgasen.

Es muß also die *Anzahl* der Atome, welche in die höheren Quantenzustände gebracht werden, mit zunehmendem Verhältnis Druck zu Feldstärke bis zum Verschwinden abnehmen. In dieser Abhängigkeit, die unter der Annahme von Wiedervereinigungsleuchten nicht verständlich wäre, zeigt sich aber die von früher wohlbekannte Abhängigkeit der Anregungshäufigkeit der verschiedenen Zustände vom Verhältnis Druck zu Feldstärke. Versuche von Child[1]) zeigen unmittelbar, daß das Leuchten beim Durchgang beschleunigter Elektronen durch Quecksilberdampf unter bestimmten Bedingungen gerade an den Stellen nicht auftritt, wo am ehesten Wiedervereinigung zu erwarten wäre. Grotrian[2]) erhielt sogar ein Leuchten ganz entsprechend dem einer geschichteten Entladung im *Hg*-Dampf unter Bedingungen, unter denen nachweislich keine Ionisation vorhanden war. Wiedervereinigungsleuchten mit stufenweiser Anlagerung des Elektrons sollte zudem im elektrischen Felde wegen der den positiven Ionen erteilten Geschwindigkeiten Linien mit starker Dopplerverbreiterung ergeben. Versuche, im feldlosen Raum Wiedervereinigungsleuchten zu beobachten, sind bisher erfolglos geblieben. Ein sicherer Nachweis dieses Effektes läßt sich dann erbringen, wenn es gelingt, den Vorgang der Umkehrung der lichtelektrischen Ionisation, d. h. das kontinuierliche Spektrum, das sich an die Liniengrenzen anschließt, in Emission zu beobachten. Nach einer Angabe von Schüler und Wolf[3]) ist das Paschen für die an die beiden Nebenserien des Heliums anschließenden Spektren gelungen. Eine Veröffentlichung der Versuchsbedingungen steht noch aus.

Vermutlich wird ferner für die Emission von Lichtbögen die Wiedervereinigung eine Rolle spielen, da hier die Bedingungen für diesen Prozeß wegen der großen Ionisierungsstärken und des kleinen Potentialgradienten besonders günstig liegen.

Besonders geeignet sollte die spektroskopische Beobachtung sein, um die Anregung von Quantensprüngen an Ionen (Funkenlinien!) zu untersuchen. Da hierbei Beschleunigungsspannungen gebraucht werden, welche die einfache Ionisierungsspannung der normalen Atome übersteigen, ist keine Störung durch Raum-

[1]) Child, C. D.: Phys. Rev. Bd. 15, S. 30. 1920.
[2]) Grotrian: ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 148. 1921.
[3]) Schüler u. Wolf: ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 477. 1926.

ladung zu erwarten. Die einfach positiven Ionen der zu untersuchenden Atome werden ebenso wirken wie das Zusatzgas geringer Ionisierungsspannung bei Anregung der Bogenlinien nach dem Verfahren von Hertz.

Es ist deshalb ganz unberechtigt, wenn, wie es oft geschehen ist, aus dem Auftreten von Funkenlinien auf das Vorkommen zweifacher Ionisierung geschlossen wird — in Analogie zu der, wie oben ausgeführt, als irrig erwiesenen Meinung, daß einfache Ionisierung zur Erzeugung der höheren Glieder des Bogenspektrums nötig sei. Unterstützt ist dieser Fehlschluß durch Beobachtungen, die ein plötzliches Auftreten des Funkenspektrums bei bestimmten kritischen Potentialen zu zeigen schienen. Es bedürfen diese Feststellungen jedoch sehr einer kritischen Beurteilung. Die ersten Serienglieder der Funkenspektren werden im allgemeinen weit im Ultraviolett außerhalb des Gebietes liegen, welches spektroskopisch mit einfachen Hilfsmitteln zugänglich ist. (Die meist verwandte Quarzoptik reicht bis etwa 6 Volt.) Diejenigen höheren Serienglieder, welche in das optische Gebiet fallen, werden naturgemäß verhältnismäßig weniger weit getrennte Anregungsspannungen besitzen und ihr gemeinsames Auftreten von gewissen Geschwindigkeiten an ist um so weniger überraschend, als bei den fraglichen, nicht mehr geringen Geschwindigkeitswerten auch die Geschwindigkeitsverteilung sich über ein breiteres Gebiet erstrecken wird. Außerdem ist zu bemerken, daß bei den in Frage kommenden Untersuchungen meist ein Auftreten der Funkenlinien in mehreren Gruppen bei verschiedenen Potentialen zu bemerken ist. Nur nehmen die Autoren dann oft die Einflüsse sekundärer Störungen an und schließen, daß eigentlich die Funkenlinien doch alle auf einmal beim Eintreten der doppelten Ionisation erschienen.

In der Tat ist die Deutung der Beobachtungen gerade bei der Messung der Anregungsspannungen der Funkenlinien meist recht schwierig, da sowohl für die Entstehungsart wie für die Zuordnung immer mehrere Möglichkeiten bestehen. Die Anregung kann in einem Zuge durch den Sprung zweier Elektronen unter der Einwirkung eines Stoßes erfolgen, oder in Stufen. Um diese Fälle zu trennen, wird man wiederum kleine Stromdichte benutzen und die positiven Ionen durch elektrische Felder so schnell entfernen, daß es unwahrscheinlich ist, daß ein einmal gebildetes, einfach geladenes Ion wieder getroffen wird, ehe es die Elektroden erreicht. Bei

der Abschätzung der Wahrscheinlichkeit dieser Anregungsart, verglichen mit der in einem Zuge erfolgenden, wird man aber zu berücksichtigen haben, daß die Häufigkeit der Anregung von zwei Elektronen auf einmal bei den verschiedenen Atomsorten sehr verschieden sein wird. Bei Helium z. B. und den Erdalkalimetallen scheint dieser Prozeß relativ häufig vorzukommen, vermutlich wegen des Vorhandenseins von zwei äußeren Elektronen. Bei den Alkalimetallen wird man vermuten, daß Abtrennung des Leuchtelektrons und gleichzeitige Anregung der darunter liegenden Edelgasschale in einem einzigen Elementarakt auch dann, wenn das stoßende Elektron die dazu notwendige (ziemlich hohe) Energie besitzt, viel weniger wahrscheinlich ist. Stufenweise Anregung kann auch durch metastabile Zustände im Termschema des Bogenspektrums und in demjenigen des Funkenspektrums erleichtert werden. Eine saubere spektroskopische Bestimmung sollte daher stets durch Aufnahme der Spektren unter möglichst verschiedenen Bedingungen von Druck und Stromstärke und mit kleinen Sprüngen der Voltwerte der Beschleunigungsspannung ausgeführt werden. Durch genaue Photometrierung der Intensitäten der fraglichen Linien und Eintragen in einen Kurvenzug sollte man dann (wie das auch z. B. von Hertz a. a. O. für die Bogenlinien geschehen ist) genaue Werte der Anregungsspannungen erhalten und direkte von stufenweiser Anregung unterscheiden können.

Solange das Termschema des beobachteten höheren Spektrums nicht mindestens teilweise festgelegt ist, ist es auch schwierig zu wissen, ob man ein wirkliches Ionenspektrum oder ein zweites schwerer anregbares Bogenspektrum des Atoms vor sich hat. So ist z. B. unentschieden, ob beim Argon das sogenannte blaue Spektrum dem Atom oder dem Ion angehört. Die Entscheidung kann hier durch Photometrierung erleichtert werden. Nimmt man die Resultate der Messungen des Sekundärstromes (Stärke der Ionisierungsknicke) hinzu, so muß sich immer eine Entscheidung treffen lassen. Jeder Schritt auf diesem Gebiet erfordert freilich lange und meist teure Experimentaluntersuchungen. Erwünscht wären Messungen in der Art der von W. Wien[1]) für den Stickstoff durchgeführten. Sie bestehen in der Untersuchung des Leuchtens im Kanalstrahl, der durch ein elektrisches Feld senk-

[1]) Wien, W.: Ann. d. Phys. Bd. 69, S. 325. 1922.

recht zu den Kraftlinien hindurchgeht. Die dem Ion zuzuschreibenden Emissionen (beim N_2 die neg. Banden) werden im abgelenkten Kanalstrahl auftreten, die des Atoms oder Moleküls im unabgelenkten.

Schließlich sei erwähnt, daß auch wiederum Untersuchungen der spektralen Emissionen des Niederspannungsbogens zur ungefähren Festlegung der Anregungsspannungen der Funkenlinien gebraucht sind. Vorzuziehen ist es aber, mit unselbstständiger Entladung und Elektronen genau bekannter Geschwindigkeit zu arbeiten. Dies gilt besonders, wenn man Anregungsspannungen von Molekülen untersuchen will, bei denen die Einwirkung von Dissoziationsprodukten in der Entladungsbahn schwerer als in der Bahn von Kathodenstrahlen zu vermeiden sind. Über die besonderen Vorsichtsmaßregeln, die man verwenden muß, wenn man eine Anregung des Moleküls untersuchen will, mit der eine Dissoziation verbunden ist, wird noch später einiges gesagt werden.

§ 6. Untersuchung der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen.

Die in den vorhergehenden Paragraphen besprochenen Methoden haben sich als geeignet erwiesen, die Voltwerte von Ionisierungsstufen festzulegen. Es ist aber verschiedentlich betont worden, daß Zweifel entstehen können über die Natur der entstandenen Ionen. So ist es bei einatomigen Gasen manchmal unsicher, ob eine höhere Ionisierungsstufe dem Übergang vom normalen Atom zum zweifach geladenen Ion entspricht, oder ob ein einwertiges Ion entsteht, aus dem eines der fester gebundenen Elektronen entfernt ist. Noch wesentlich unsicherer können in einigen Fällen die Schlüsse über das Wesen des Ionisierungsprozesses bei Molekülen sein, denn schon bei der niedrigsten Ionisierungsstufe taucht die Frage auf, ob hier ein Molekülion und ein freies Elektron gebildet wird, oder ob mit dem Ionisierungsprozeß eine Dissoziation des Moleküls verknüpft ist. Auch hier hat man mehrere Möglichkeiten zu diskutieren. Es kann ein Zerfall des Moleküls in ein Atom, ein einwertiges Ion und ein Elektron eintreten oder eine Dissoziation in ein negatives und ein positives Ion. Man hat zwar, wie bei der Besprechung der Quantensprünge von Molekülen näher ausgeführt wird, Möglichkeiten, auf indirekte Weise sich über den vermutlichen Ionisierungsprozeß Rechenschaft

zu geben, besonders wenn man die Größe der Dissoziationsarbeit, der Elektronenaffinität usw. kennt, aber die Theorie hat sich erst an Hand der Resultate entwickelt und bietet auch in ihrem jetzigen Stande keine Sicherheit. Daher sind die experimentellen Methoden, die durch $\frac{e}{m}$-Bestimmungen Feststellungen über die Natur der bei einer bestimmten Ionisierungsstufe gebildeten Ionen zu machen erlauben, von sehr großer Bedeutung geworden. Die Grundidee hierzu ist von verschiedenen Autoren unabhängig gefaßt und in die Wirklichkeit übersetzt worden[1]). Die erste Veröffentlichung der Methode und die wichtigsten Resultate verdankt man Smyth[2]), dessen Anordnung sich an die von Dempster schon früher zu ähnlichen Messungen mit Elektronen höherer Geschwindigkeit benutzte Apparatur anschließt. Da auch die von anderen Autoren benutzten Anordnungen sich nicht prinzipiell von der Smythschen unterscheiden, so genügt es, die neueste Smythsche Apparatur abzubilden und zu erläutern.

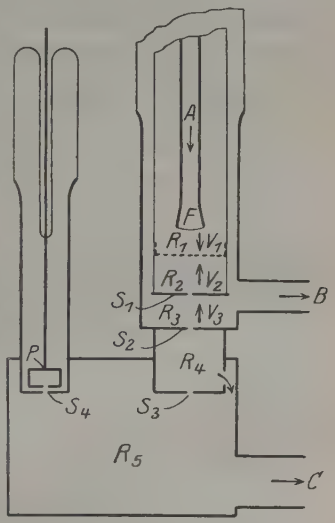


Abb. 43.

Die vom Glühdraht F kommenden Elektronen werden im Raum R_1 beschleunigt, treten durch ein Netz in den Stoßraum R_2, wo sie Ionen bilden und zum Teil abgebremst werden, während ein Teil der gebildeten Ionen durch Spalte in die Räume R_3, R_4 und schließlich in R_5 eintreten. Diese erhalten ihre Beschleunigung in R_2 und R_3, wobei die Potentialsumme $V_2 + V_3 > V_1$ ist. Der parallele Ionenstrahl, der aus S_3 austritt, wird durch ein homogenes magnetisches Feld zu einem Kreis gebogen und es wird der Anteil gemessen, der als Funktion der Beschleunigungsspannung durch

[1]) Vergleiche die ausführlichen Angaben bei der Besprechung der Quantensprünge von Molekülen.

[2]) Smyth, H. D.: Proc. Roy. Soc. A Bd. 102, S. 283. 1922; Bd. 104. S. 121. 1923.

den Schlitz S_4 in den Faradaykäfig P eintritt. Die erhaltenen Kurven ergeben dann ohne weiteres den Wert von $\frac{e}{m}$ für die durch den Elektronenstoß gebildeten Ionen. Das Prinzip ist also sehr einfach. Die zu überwindenden Schwierigkeiten bestehen darin, daß im Raum R_2 ein genügend hoher Druck herrschen muß, um genügend positive Ionen zu erzeugen, daß dagegen in R_3 und gewiß in R_4 oder R_5 keine Zusammenstöße mehr stattfinden dürfen. Mindestens ein großer Teil der durch den Schlitz S_2 S_3 S_4 hindurchgehenden Ionen muß eine freie Weglänge haben, die größer

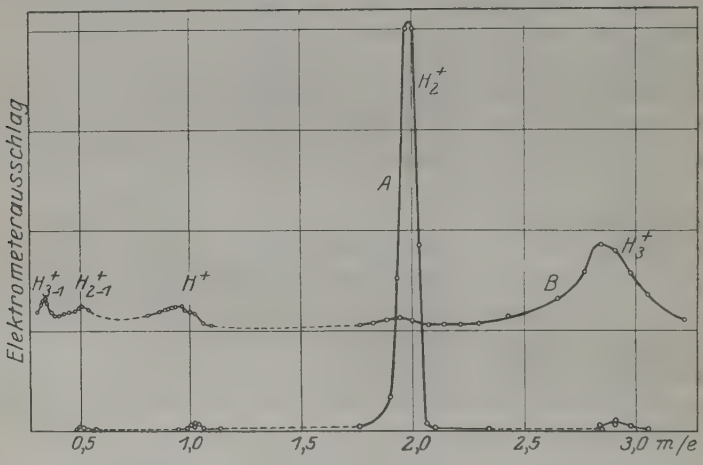


Abb. 44.

ist als der Abstand S_2 S_3 plus dem Halbkreis der durch S_3 und S_4 geht. Durch die in der Abbildung angedeuteten weiten Pumpenrohre F, B und C und Verwendung enger Spalte wird das unter Benutzung der modernen Pumptechnik erreicht.

Das zu untersuchende Gas strömt bei A ein. Weiter ist darauf zu achten, daß die Räume R_1 bis R_4 vor dem Einfluß des Magnetfeldes, das sich über R_5 erstreckt, geschützt werden. Das wird durch Verwendung von Eisen für die Wände dieser Räume erreicht. Die Benutzung der vielen Metallflächen erfordert besonders gute Entgasung unter Erhitzung der gesamten Apparatur. Hierbei leisten die Verschmelzungen zwischen Kupfer und Glasrohren gute Dienste, da sie eine Erhitzung vertragen. Die beschrie-

bene Apparatur ist für Gase geeignet. Bei Verwendung von Dämpfen (z. B. *Hg*-Dampf oder Salzdämpfen) tritt an Stelle der durch geeignete Pumptechnik erreichten Druckverteilung, die Anwendung verschiedener Temperatur in den verschiedenen Räumen. Ein Beispiel von den in Wasserstoff erhaltenen Resultaten bietet der Kurvenzug der Abbildung.

Man sieht, daß bei niedrigen Drucken durch Primärelektronen von 25 Volt nur Wasserstoffmolekülionen erzeugt werden (Kurve *A*) Bei höherem Druck erleiden die einmal gebildeten Ionen in R_2 und evtl. auch noch in R_3 Zusammenstöße, was die Maxima verwischter erscheinen und Ionen von anderm $\frac{e}{m}$ auftreten läßt (Kurve *B*). Auf diese Weise hat sich ergeben, daß H^+ und H_3^+ erst sekundär bei Zusammenstößen gebildet wird. Durch Aufnahme der Kurvenzüge bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen läßt sich auch der Voltwert für die betr. Ionisierungsspannung angenähert festlegen. Korrekturen für Anfangsgeschwindigkeiten und Kontaktpotentiale müssen entweder durch Vergleich der Resultate mit denjenigen der oben besprochenen Methoden angebracht werden, oder durch Benutzung eines Eichgases, dessen Ionisierungsspannung gut bekannt ist. In der abgebildeten Kurve treten bei höherem Druck auch solche Maxima auf, die einem $\frac{e}{m}$ für doppelt und dreifach positiv geladene Wasserstoffatome entsprechen. Offensichtlich liegen hier sekundäre Effekte vor. Smyth hat gezeigt, daß die Resultate durch die Annahme erklärt werden können, daß die betreffenden Maxima durch einfach geladene Ionen hervorgerufen werden, die als H_2^+- oder H_3^+-Ionen beschleunigt sind und durch einen Zusammenstoß, bei dem aber ihre Geschwindigkeit sich nicht ändert, in R_4 dissoziiert worden sind. Auf diesen auffälligen Dissoziationsprozeß kommen wir bei Besprechung der Ergebnisse zurück. Die Erwähnung an dieser Stelle ist geboten, da man aus den Resultaten sieht, daß ohne genauere Diskussion bei Untersuchung von Molekülen sich sichere Schlüsse nur auf die Art derjenigen Ionen ziehen lassen, die bei der kleinsten Ionisierungsstufe und bei niederen Drucken gebildet werden. Bei der Untersuchung einatomiger Gase wie z. B. Argon, fallen diese Täuschungsmöglichkeiten fort. Nur gilt naturgemäß auch hier alles, was über stufenweise Anregung und Ionisation in dem vorigen Paragraphen ausgeführt ist.

Drittes Kapitel.

Kritische Potentiale und Spektralterme von Atomen.

§ 1. Übersicht der Gesetzmäßigkeiten der Atomspektren.

Die meisten und genauesten der nach den im vorigen Kapitel geschilderten Methoden bestimmten kritischen Potentiale beziehen sich auf einatomige Gase. Diese Ergebnisse sollen in diesem Kapitel zusammengestellt werden. Die Besprechung der kritischen Potentiale von Molekülen bleibt einem späteren Kapitel vorbehalten. Alle die zahlreichen Einzelergebnisse geben, soweit sie experimentell hinreichend geklärt werden konnten, immer neue Bestätigungen der grundlegenden Annahmen der Quantentheorie, vor allem der *Bohrschen Frequenzbedingung*. Nach dieser Beziehung können die kritischen Potentiale eines Atoms aus seinem *Spektrum* theoretisch berechnet werden, sofern dieses ausreichend bekannt ist. Umgekehrt liefert die Messung der kritischen Potentiale eine Prüfung der Serienordnung des Spektrums und vermag bei noch nicht analysierten Spektren Anhaltspunkte für die Termordnung zu geben.

Eine kurze Erinnerung an die Theorie der Spektren und des Atombaues möge vorausgeschickt werden. Das Historische ist bekannt. Seit der Begründung der Spektralanalyse haben die merkwürdigen Gesetzmäßigkeiten der Spektren hervorragende Forscher angezogen, die ihrer Entwirrung ihre besten Kräfte gewidmet haben. Die jahrzehntelange Forschungsarbeit der Spektroskopie des optischen Gebietes hat den Boden geschaffen, auf dem nach der Entdeckung Bohrs der Quantentheorie der Atome eine so ungeahnt schnelle Entwicklung beschieden war — wobei die Fortschritte der Theorie in engster Wechselwirkung mit einer Fülle neuer empirischer Feststellungen erzielt wurden. Bei der Erforschung der Röntgenspektren haben die Ideen der Quantentheorie von Anfang an klärend und helfend mitgewirkt — die Arbeiten Moseleys sind kurz nach Bohrs Deutung der Balmerformel veröffentlicht. Noch längere Jahre hindurch sind diese beiden Forschungsgebiete in mancher Hinsicht voneinander getrennt geblieben. Die Gesetzmäßigkeiten, die einerseits in den Röntgenspektren und andererseits in den optischen Spektren mit ihren Multipletts und Zeemaneffekten unter der theoretischen Führung von Bohr, Sommerfeld, Kossel und Landé aufgefun-

den wurden, haben sich erst in letzter Zeit zu einer einheitlichen Theorie zusammengeschlossen. Zu den wichtigsten Schritten in der jüngsten Entwicklung der Theorie gehören die Abänderung des Schemas der inneren Elektronenanordnung der Atome, durch welches Bohr die Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems der Elemente zu deuten versucht hat (M. Smith, E. Stoner), sowie die von Pauli eingeführte Auffassung des Elektrons als eines Systems von vier statt drei Freiheitsgraden und die hieraus und aus der Untersuchung der sogenannten gestrichenen Terme gewonnene Erweiterung des Landéschen Schemas der Multiplettstruktur und der Zeemaneffekte (Russell und Saunders, Goudsmit, Heisenberg). Uhlenbeck und Goudsmit haben eine physikalische Deutung des von Pauli formal eingeführten vierten Freiheitsgrades des Elektrons gegeben; sie nehmen an, daß das Elektron nicht einfach eine elektrische Punktladung sei, sondern eine mit konstanter Geschwindigkeit *in sich rotierende* Elektrizitätsmenge — oder anders ausgedrückt, daß das Elektron außer seiner konstanten elektrischen Ladung auch ein konstantes magnetisches Moment mit sich führe. Man kann dann ohne Schwierigkeit qualitativ von allen bislang formelmäßig dargestellten Gesetzmäßigkeiten der Multipletts, der Zeemaneffekte und der Röntgenspektren theoretisch Rechenschaft geben. Eine quantitative Theorie bleibt natürlich auch hier eine Aufgabe, die erst durch die Quantenmechanik gelöst wird (Heisenberg und Jordan, Dirac).

Bekanntlich treten auch in den Spektren der Elemente mit höherer Atomnummer Serien von Linien bzw. von Termen auf, welche — wenn wir zunächst ganz absehen von ihrer *Multiplizität* — durch eine ähnliche Formel, wie die Terme des Wasserstoffspektrums darstellbar wird. Man gewinnt daraus in Anlehnung an die Theorie des Wasserstoffspektrums die Vorstellung (wir können, wie schon gesagt, für die qualitative Deutung der atommechanischen Gesetzmäßigkeiten durchaus die klassischen Begriffe verwenden), daß die Erzeugung dieser Spektren verknüpft ist mit inneratomaren Bewegungen, bei denen jedenfalls ein Elektron, das *Leuchtelektron*, auf dem größten Teil seiner Bahn einen Abstand von Kern besitzt, der groß gegen die Kernabstände der übrigen, der *Rumpfelektronen* ist. Die Kraft, welche das Leuchtelektron auf diesem Teile seiner Bahn vom Atomrest erfährt, wird dann angenähert gleich sein der Anziehung des Elektrons des Wasser-

stoffatoms in entsprechenden Abständen. Verläuft die Bahn des Leuchtelektrons ganz außerhalb des Atomrestes, so wird diese Bahn (wenn zunächst abgesehen wird von der Relativität, vom magnetischen Eigenmoment des Elektrons und von der feineren Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit den Rumpfelektronen), eine Ellipse sein, die wegen der Abweichung des Kraftfeldes von einem Coulombfeld Präzessionsbewegungen ausführen muß. Bei den anderen, nach Schrödinger und Bohr als *Tauchbahnen* bezeichneten Bahnen wird das Elektron im äußeren Gebiete eine ellipsenähnliche Schleife beschreiben, während die Bahnschlinge des Elektrons beim Eindringen in das Innere des Atomrumpfes unter dem Einfluß der hier weniger abgeschirmten Kernladung sich stärker krümmt, so daß insgesamt eine rosettenförmige Bahn zustande kommt. Dabei darf jedoch die Hauptquantenzahl, welche der Rosettenbahn in entsprechender Weise zugeordnet ist, wie bei der präzessierenden Ellipse des Wasserstoffs, nicht mit der *effektiven* Hauptquantenzahl verwechselt werden, welche für die *Größe* des betreffenden Terms maßgebend ist. Diese effektive Hauptquantenzahl ist derart zu bestimmen, daß eine Wasserstoffellipse, deren wirkliche Hauptquantenzahl mit dieser effektiven Quantenzahl übereinstimmen würde, ähnliche Größenverhältnisse erhielte wie die äußere Bahnschlinge des Leuchtelektrons. Aus der analytischen Bedeutung der Hauptquantenzahl als Summe von radialem und azimutalem Phasenintegral ist leicht zu ersehen, daß die wirkliche Hauptquantenzahl des Leuchtelektrons stets größer ist als eine effektive und als die Hauptquantenzahlen der inneren, ganz im Rumpfe verlaufenden Elektronenbahnen.

Die verschiedenen Termserien eines Spektrums werden mit S, P, D, F, ... bezeichnet; für den einzelnen Term schreibt man die Hauptquantenzahl n davor: nS, nP .... Werden für n die effektiven Hauptquantenzahlen gewählt, so hat im allgemeinen n für S als kleinsten Wert 1, für P als kleinsten Wert 2 usw. Es kombinieren — wenn wir zunächst nur solche Quantensprünge berücksichtigen, bei denen ein einziges Elektron des Atoms springt — stets nur Terme aus zwei benachbarten Reihen; werden den Termreihen S, P, D, F ... Quantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ zugeordnet, so gilt also die Auswahlregel

$$l \nearrow \begin{matrix} l+1 \\ l-1. \end{matrix}$$

Es kommen jedoch bei Atomen mit komplizierter Außenschale auch gleichzeitige Quantensprünge von zwei Elektronen vor; dann kann l ungeändert bleiben oder um ± 2 springen. Ganz allgemein gültig ist die Auswahlregel

$$j \begin{cases} \nearrow j+1 \\ \rightarrow j \\ \searrow j-1 \end{cases}$$

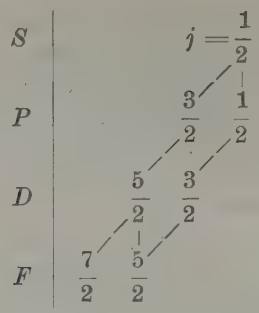
für die SOMMERFELDsche *innere Quantenzahl*. Physikalisch bedeutet, wie die Quantenmechanik lehrt, die Größe $\frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1)}$ das *Impulsmoment* des Atoms. Ganz entsprechend bestimmt sich durch l der resultierende Drehimpuls der Valenzelektronenbahnen des Atoms.

Wenn wir absehen vom Wasserstoff, der in gewisser Hinsicht eine singuläre Entartung aufweist, so zeigen uns die Alkalien die einfachste vorkommende Form eines Spektrums. Bekanntlich handelt es sich um ein *Dublettspektrum*. Während die S-Terme einfach sind, treten die P-, D-, F-, ... Terme doppelt auf. Die Tabelle gibt die Bezeichnung der Terme einerseits nach PASCHEN-GÖTZE, andererseits nach der SOMMERFELDschen Bezeichnungsweise mit der von amerikanischen Spektroskopikern vorgeschlagenen Abänderung, die von RUSSELL und SAUNDERS mitgeteilt ist. Darunter sind die Quantenzahlen l und j angegeben.

Dubletterme.

PASCHEN-GÖTZE. .	s	p_2	p_1	d_2	d_1	f_2	f_1
SOMMERFELD . . .	^2S	$^2P_1$	$^2P_2$	$^2D_2$	$^2D_3$	$^2F_3$	$^2F_4$
(abgeändert)							
l	0	1	1	2	2	3	3
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$

In den Zeichen $^2P_1$, ... bedeutet, wie man sieht, der untere Index die um $\frac{1}{2}$ vergrößerte innere Quantenzahl j; der obere (der fortgelassen werden kann, wenn keine Verwechslung zu befürchten ist) zeigt an, daß es sich um *Dubletterme* handelt. Man erhält nach den Auswahlregeln die möglichen Übergänge durch die Verbindungsstriche des Schemas:



Dabei kann die Hauptquantenzahl n um beliebige Werte springen.

Wird durch Anlegen eines Magnetfeldes eine Richtungsquantelung des Atoms hergestellt, also die räumliche Entartung aufgehoben, so spaltet sich ein Term von der inneren Quantenzahl j in $2j + 1$ verschiedene Terme auf; nach dem in der Einleitung Gesagten ist also $2j + 1$ das *statistische Gewicht* des Terms. Die neu auftretende *magnetische Quantenzahl* m ($= \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \ldots$) bedeutet die durch $\frac{h}{2\pi}$ dividierte konstante Komponente des Drehimpulses des Atoms in Richtung der Feldachse.

Röntgenterme.

	1^2S	2^2S	2^2P_1	$2P_2$	$3\,S$	3^2P_1	3^2P_2	3^2D_2	3^2D_3
Sommerfeld	K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}
Bohr-Coster	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}
$2j+1$	2	2	2	4	2	2	4	4	6

Ein gewissermaßen umgekehrtes Alkalispektrum stellen die Röntgenspektren dar. Anzahl, Anordnung und Kombinationsregeln der Terme verhalten sich ähnlich wie bei einem Alkalispektrum, jedoch mit dem Unterschiede, daß die Termgrößen in umgekehrter Reihenfolge liegen. So bedeutet der Term K, der gemäß der obigen Tabelle dem Dubletterm $1^2\,S$ entspricht, energetisch nicht den tiefsten, sondern den höchsten Zustand. Bekanntlich deutet man die Röntgenspektren nach Kossel durch die Annahme, daß die Elektronen eines Atoms in verschiedenen *Schalen* um den Atomkern angeordnet sind, deren innerste die K-Schale genannt wird, während die weiteren nach Bohr und Coster mit $L_{\mathrm{I}}, L_{\mathrm{II}}$,

L_{III}, M_I, ... oder nach SOMMERFELD mit L_{11}, L_{21}, L_{22}, M_{11}, ... bezeichnet werden. Ein Atom (richtiger ein Ion) ist beispielsweise in dem durch den Röntgenterm L_{11} gegebenen Zustand, wenn aus der L_{11}-Schale ein Elektron herausgerissen ist.

Die Terme L_{11}, L_{21} oder M_{11}, M_{21} und M_{22}, M_{32} usw. bilden die von HERTZ entdeckten sogenannten *Abschirmungsdubletts*, während die Paare L_{21}, L_{22} oder M_{21}, M_{22} und M_{32}, M_{33} usw. von SOMMERFELD als *relativistische Dubletts* gedeutet wurden. Man hat der zuerst von GROTRIAN bemerkten Analogie zwischen Röntgen- und Alkalispektren längere Zeit keine tiefere Bedeutung beimessen wollen, da man es für theoretisch ausgeschlossen hielt, daß auch die optischen Dubletts $P_{1,2}$, $D_{2,3}$ ... gleich den ihnen nach obiger Tabelle entsprechenden Röntgendubletts der SOMMERFELDschen relativistischen Formel (bzw. einer Verallgemeinerung dieser Formel) gehorchten. Dies ist jedoch von LANDÉ und BOWEN und MILLIKAN festgestellt. Die Absolutwerte der einzelnen Röntgenterme bei verschiedenen Elementen bzw. Kernladungszahlen folgen den bekannten, für die einfachsten Fälle von MOSELEY angegebenen und insbesondere von BOHR und COSTER in ihrer Bedeutung für die Theorie der Atomstruktur und des periodischen Systems der Elemente untersuchten Gesetzen.

Modellmäßig bestehen die Alkaliatome aus einem Leuchtelektron und einem edelgasförmigen Atomrest, der als völlig isotrop anzusehen ist; die Termstruktur der Alkalispektren zeigt uns unmittelbar die verschiedenen quantenmechanischen Bewegungsmöglichkeiten eines einzelnen mit einem Magnet versehenen Elektrons in einem zentralsymmetrischen Kraftfeld. Entsprechendes gilt für die Röntgenspektren. Wäre das Elektron eine elektrische Punktladung, so müßten die Terme $^2P_1$, $^2D_2$, ... bzw. L_{21}, M_{21}, M_{32} usw. fortfallen. Die Energiedifferenz zwischen L_{11} und L_{22} ist zu erklären durch zwei Effekte, die von der ungleichen Exzentrizität der ellipsenähnlichen Bahnen $2\,^2S$ und $2\,^2P_2$ bewirkt werden: Erstens verschieden große *Kernabschirmung* und zweitens verschieden große *Relativitätskorrektion* in beiden Bahnen. Nun liegt aber zwischen L_{11}, L_{22} noch der Term L_{21}; merkwürdigerweise konnten die empirisch und theoretisch exakten Formeln für die Energiedifferenzen L_{11}, L_{21} und L_{21}, L_{22} (sowie entsprechend bei den M-, N-, ... Termen) — deren Erkenntnis durch HERTZ und SOMMERFELD einen fundamentalen Schritt in der Entwicklung der Atom-

theorie bedeutete — aus einer unzutreffenden und in sich widerspruchsvollen Vorstellung abgeleitet werden: Es sah so aus, als wenn L_{21} eine Bahn bedeutete, die hinsichtlich der Kernabschirmung mit der Kreisbahn L_{22}, hinsichtlich der Relativitätskorrektion aber mit der Ellipsenbahn L_{11} übereinstimmte. Die richtige Deutung der überzähligen Terme L_{21}, ... ist von Landé angebahnt worden; doch konnte sie erst auf Grund der Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese in Verbindung mit der Quantenmechanik quantitativ durchgeführt werden. Nach dieser Auffassung hat L_{21} die gleiche Kernabschirmung und die gleiche Relativitätskorrektion wie L_{22}. Der Unterschied beider Terme rührt daher, daß das Drehmoment des in sich rotierenden Elektrons sich mit dem Drehmoment $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$ der Elektronen-*Bahn* zu verschiedenen gequantelten Resultanten zusammensetzen kann; dadurch ergibt sich in beiden Fällen eine verschiedene Wechselwirkungsenergie des Atomkerns mit dem Magneten des Elektrons. Die scheinbar relativistischen Dubletts sind also *magnetischer* Natur.

Der erste Versuch, die *Besetzungszahlen* der verschiedenen Schalen allgemein zu bestimmen, d. h. die Anzahl von Elektronen, welche sie aufnehmen können, bis sie *abgeschlossen* sind, und damit von den Periodenlängen im periodischen System Rechenschaft zu geben, wurde im Anschluß an Überlegungen von Kossel und Ladenburg von Bohr unternommen. Zum Teil wesentlich abgeändert sind diese Bohrschen Besetzungszahlen nach einer wichtigen Entdeckung von Stoner[1]). Dieser bemerkte, daß man die Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems wiedergeben kann, wenn als Besetzungszahl jeder Schale das statistische Gewicht $2j+1$ des entsprechenden Alkalidubletterms angenommen wird; diese Zahlen waren bereits in der Tabelle der Röntgenterme S. 110 eingetragen. Das H-Atom enthält im Normalzustand sein einziges Elektron in der K-Schale. Für den Normalzustand des *He* kommt noch ein zweites Elektron in die K-Schale. Damit ist die zur Hauptquantenzahl $n = 1$ gehörige Elektronenschale abgeschlossen; mit *Li* beginnt eine neue Periode. Beim Grundzustand des *Be* sind auch in der L_{11}-Schale, beim *C* auch in der L_{21}-Schale

[1]) Übrigens sind die gleichen Besetzungszahlen schon eine Zeitlang vorher von J. D. M. Smith angegeben worden.

je zwei Elektronen vorhanden. Bis zum *Ne* wird auch die L_{22}-Schale ausgefüllt. Die Periodenlängen des periodischen Systems erhalten wir als

$$\begin{aligned} 2 &= 2 \\ 8 &= 2 + 2 + 4 \\ 18 &= 2 + 2 + 4 + 4 + 6 \\ 32 &= 2 + 2 + 4 + 4 + 6 + 6 + 8. \end{aligned}$$

Daß je zwei Achter- und Achtzehnerperioden auftreten, hängt — wie schon von Bohr ausführlich erläutert wurde — damit zusammen, daß die zu äußerst angelagerten Elektronen nicht immer den inneren, schon ausgefüllten Elektronenschalen in der Reihenfolge der Tabelle benachbart sind.

Befindet sich das Atom in einem Magnetfeld, so sind jedem einzelnen Elektron (wie dem Leuchtelektron eines Alkalis) vier Quantenzahlen n, l, j, m entsprechend seinen vier Freiheitsgraden zuzuordnen. Die von Smith und Stoner eingeführte Annahme betreffs der Besetzungszahlen der verschiedenen Elektronenschalen der Atome kann dann nach Pauli zu folgendem Prinzip verallgemeinert werden (dessen theoretische Begründung zur Zeit noch nicht geklärt ist): *Es kann nicht vorkommen, daß für zwei verschiedene Elektronen eines Atoms alle vier Quantenzahlen übereinstimmen.* Die gesamte Termmannigfaltigkeit eines Atoms ist nach Pauli zu erhalten, indem man unter Beachtung dieses Prinzips alle Kombinationen der verschiedenen, durch die vier Quantenzahlen gekennzeichneten Einstellungen der einzelnen Elektronen bildet. Dabei kann man für jeden Zustand des Atoms die magnetische Quantenzahl m bestimmen, indem man die magnetischen Quantenzahlen der einzelnen Elektronen addiert; ebenso addieren sich die magnetischen Zusatzenergien mg (g = Landéscher Faktor) für starke Felder (bei vollendetem Paschen-Back-Effekt). Dadurch wird es ermöglicht, auch für schwache (insbesondere verschwindende) Magnetfelder die inneren Quantenzahlen j der einzelnen Atomzustände zu bestimmen. Man wünscht endlich noch theoretisch zu übersehen, in welcher Weise sich jeweils gewisse Gruppen dieser Terme zu Multipletts zusammenordnen. Die Regeln dafür sind in Verallgemeinerung der Landé-Sommerfeldschen Multiplettgesetze von Rusell und Saunders, Goudsmit und Heisenberg entwickelt worden. Ihre Ableitung

erfordert ein näheres Eingehen auf die Wechselwirkung der verschiedenen, in unabgeschlossenen Schalen befindlichen Valenzelektronen des Atoms. Infolgedessen können diese Regeln nicht allgemein, sondern nur in gewissen idealen (allerdings häufig sehr angenähert verwirklichten) Grenzfällen gültig sein, nämlich unter der Voraussetzung, daß von den verschiedenen Anteilen der Wechselwirkungsenergie zwischen den Valenzelektronen einige sehr klein gegenüber den andern sind, und nur noch verhältnismäßig geringfügige Störungen von einfachem Charakter bewirken. Den praktisch wichtigsten Fall bildet diejenige Form der Multiplettstruktur, bei welcher die Landésche g-Formel für die Zeemanaufspaltung gilt.

Für uns wird es hier genügen, wenn wir uns noch kurz an die Strukturregeln der Triplett-Singulettspektren erinnern, wie sie z. B. bei den Erdalkalien auftreten. Die mechanischen Drehmomente der beiden in sich rotierenden Valenzelektronen setzen sich zu einer gequantelten Resultante vom Betrage $\frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1)}$ zusammen, wo $s = 0$ oder $s = 1$ werden kann. Andererseits bilden die gequantelten Drehmomente der Elektronen*bahnen* eine gequantelte Resultante $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$ Diese beiden resultierenden Drehmomente setzen sich endlich zu dem Gesamtimpuls $\frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1)}$ des Atoms zusammen. Voraussetzung für diese Art der Zusammensetzung ist, daß die Wechselwirkungsenergien der Elektronenmagnete untereinander und der Elektronenbahnen untereinander groß sind gegen die Energiedifferenzen bei verschiedenen Neigungen der durch s und l gekennzeichneten Impulsvektoren gegeneinander; diese letzteren Energiedifferenzen zeigen sich in der Multiplettaufspaltung. Die Werte von j, welche bei der Resultantenbildung entstehen können, sind der Bedingung

$$|l - s| \leqq j \leqq l + s$$

unterworfen. Man erhält also für $s = 0$ nur einen Wert von j, d. h. *Singuletterme*, für $s = 1$ dagegen *Tripletterme*, von denen die S-Terme ($l = 0$) einfach, alle anderen ($l > 0$) dreifach sind.

§ 2. Wasserstoff.

Die Energiestufen des Wasserstoffatoms können theoretisch vollständig berechnet werden. Die Ionisierung vom Grundzustande aus erfordert 13,54 Volt. Die Frequenzen der LYMANserie sind

$$\nu = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \qquad n = 2, 3, \ldots;$$

die der BALMERserie

$$\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad n = 3, 4, \ldots.$$

Glieder der höheren (ultraroten) Serien

$$\nu = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

sind von PASCHEN[1]) und BRACKETT[2]) gefunden worden.

Die folgende Tabelle enthält theoretische Anregungsspannungen der LYMANserie

n	λ in Å	ν	V in Volt.
2	1215,7	82258	10,154
3	1025,7	97491	12,034
4	972,5	102823	12,692
5	949,7	105291	12,997
6	937,8	106631	13,162
7	930,8	107440	13,262
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
∞	911,8	109678	13,539

Experimentell sind diese Spannungen sowie das Ionisierungspotential von OLMSTEAD und COMPTON[3]) mit der schon in Kapitel II beschriebenen Methode bestimmt worden. Die Verfasser halten die wahrscheinlichen Fehler der Differenzen zwischen den gemessenen Spannungen für kleiner als 0,05 Volt und finden tatsächlich in dieser Genauigkeit Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Einige der Knicke in den von ihnen mitgeteilten Kurven sind jedoch recht schwach und angesichts der nicht aus-

[1]) PASCHEN, F.: Ann. d. Phys. Bd. 27, S. 537. 1908.
[2]) BRACKETT, F. S.: Astroph. J. Bd. 56, S. 154. 1922.
[3]) OLMSTEAD. P. S. u. COMPTON, K. T.: Phys. Rev. Bd. 22, S. 559. 1923.

zuschließenden Fehlerquellen bei der Festlegung dieser Knicke würde man auch über etwas größere Abweichungen nicht erstaunt sein.

Experimentell von großer Wichtigkeit ist die Frage nach den *Auswahlregeln* der Termkombinationen im Spektrum des H-Atoms. Nach der älteren Theorie (vgl. die diesbezüglichen Bemerkungen in der Einleitung) ist den Termen des H-Atoms außer der Hauptquantenzahl n noch eine azimutale Quantenzahl k zugeordnet, welche bei gegebenem n die ganzzahligen Werte von 1 bis n annehmen kann; also für $n = 1$ nur $k = 1$ (Singulett-S-Term); für $n = 2$ außer $k = 1$ (Singulett-S-Term) auch $k = 2$ (Singulett-P-Term). Aus der Auswahlregel $k \to k \pm 1$ ergibt sich, daß der Term $n = 2$, $k = 1$ nicht durch Ausstrahlung in einen energetisch tieferen Zustand — nur der *Grundzustand* $n = 1$, $k = 1$ liegt unter ihm — übergehen kann, also ein *metastabiler* Term ist. Ein solcher metastabiler Term mit 10,15 Volt Anregungsenergie würde in manchen Experimenten sehr wesentliche Wirkungen zeigen. Nach der neueren Entwicklung der Atomtheorie muß man jedoch überzeugt sein, daß das Wasserstoffspektrum nur scheinbar ein Singulettspektrum, nämlich in Wirklichkeit ein ausgeartetes Dublettspektrum entsprechend den Alkalispektren ist, bei dem die sogenannten Abschirmungsdubletts gleich Null sind. Man hat danach folgende Zuordnung von Wasserstofftermen n, k und Dublettermen:

	$n = 1$	$n = 2$		$n = 3$		
$k =$	1	1	2	1	2	3
	$1\,^2S$	2^2S, 2^2P_1	$2\,^2P_2$	$3\,^2S$, $3\,^2P_1$	$3\,^2P_2$, $3\,^2D_2$	$3\,^2D_3$

Die bekannten Untersuchungen Paschens über die Feinstruktur der He^+-Linien (für He^+ gilt natürlich das gleiche wie für H) scheinen, wie Goudsmit und Uhlenbeck[1]) ausführten, für die neue Auffassung nicht ungünstig zu sein. Neue experimentelle Untersuchungen von Hansen[2]) über die Feinstruktur der H-Linien sowie die Tatsache, daß das H-Atom einen Paschen-Backeffekt

[1]) Goudsmit, S. u. Uhlenbeck G. E.: Physica Bd. 5, S. 266. 1925. Vgl. auch Slater, J. G.: Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 732. 1925.

[2]) Hansen, G.: Phys. Ztschr. Bd. 26, S. 678, 1925.

zeigt[1]), sprechen wohl eindeutig zugunsten der neuen Auffassung. In der Tat findet nach Sommerfeld und Unsöld[2]) dieser Paschen-Backeffekt jetzt seine quantitative Erklärung. Nun kombiniert nach den Auswahlregeln der Dublettspektren zwar nicht $2\,^2S$, wohl aber der im Wasserstoff energetisch gleiche Term $2\,^2P_1$ mit $1\,^2S$. Diese energetisch gleichen Terme müssen wahrscheinlich auch physikalisch in ihrem übrigen Verhalten völlig gleich sein; es ist daher nach dieser Auffassung *kein* metastabiler Term im H-Spektrum zu erwarten.

§ 3. Helium.

Wie seit langem bekannt ist, zeigt das *He* im optischen Spektralgebiet zwei verschiedene nicht miteinander kombinierende Spektren, die als Ortho- und Parheliumspektrum bezeichnet werden. Daß wirklich beide Spektren dem gleichen Elemente *He* angehören und nicht etwa, wie gelegentlich geglaubt wurde, zwei verschiedenen Elementen, ist durch die Elektronenstoßuntersuchungen bestätigt worden, welche gezeigt haben, daß das Orthohelium aus Parhelium durch den Stoß eines Elektrons erzeugt werden kann. Während das Parheliumspektrum Einfachlinien besitzt, scheinen die Orthoheliumlinien empirisch enge Dubletts zu sein; doch muß man glauben, daß diese Dublettstruktur nur eine scheinbare ist; die Theorie verlangt, daß das Orthoheliumspektrum ein *Triplettspektrum* sei, welches nur wegen teilweise zu kleiner Aufspaltung der Vielfachterme nicht als solches erkennbar ist. Daß es in der Tat nicht ein Dublettspektrum gewöhnlicher Art ist, zeigt sich empirisch in dem Umstande, daß die bekannten Intensitätsregeln der Dubletts von der Linie $\lambda\,5876$ ($2^3P - 3\,^3D$) nicht erfüllt werden[3]). Übrigens zeigt sich die an den Heliumtripletts auftretende Anomalie, wie Slater[4]) bemerkt hat, in schwächerem Maße auch bei dem ihm nahestehenden Beryllium. Wir wollen entsprechend den bei den Erdalkalien an-

[1]) Oldenberg, O.: Ann. d. Phys. Bd. 64, S. 69 u. 253. 1922; Försterling, K. u. Hansen, G.; ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 26. 1923.

[2]) Sommerfeld, A. u. Unsöld, A.: ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 259. 1926.

[3]) Ornstein, L. S. u. Burger, H. C.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 57. 1924.

[4]) Slater, J. C.: Proc. Nat. Acad. Amer. 11, 732, 1925.

zuwendenden Bezeichnungen (vgl. S. 109) die Terme des Parheliums mit ^1S, ^1P, . . ., die des Orthoheliums mit ^3S, ^3P, . . . bezeichnen; die ältere Schreibweise ist S, P, . . . für Parhelium- und s, p, . . . für Orthoheliumterme.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Termsystemen des *He* ist durch die Elektronenstoßuntersuchungen und durch die späteren spektroskopischen Feststellungen Lymans im äußersten Ultraviolett vollständig klargestellt worden. Der Grundzustand liegt energetisch so tief unter den niedrigsten Anregungszuständen, daß die zu Kombinationen des Grundterms mit den höheren Termen gehörigen Linien weit außerhalb des normalen optischen Gebietes (im Vakuumultraviolett) liegen. Ionisierungs- und Anregungsspannungen sind unabhängig von Horton und Davies[1]) sowie von Compton[2]) und ausführlicher von Franck und Knipping[3]) bestimmt worden. Eine Verwechselung zweier Knicke hat in den ursprünglichen Bestimmungen die Voltskala um den Betrag von etwa 0,7 Volt verschoben; die korrigierten Werte sind in der Tabelle auf S. 121 zusammengestellt, die wir noch besprechen werden. Für das optische Spektrum kommen als tiefste Kombinationsterme nur die beiden Terme $2\,^1S$, $2\,^3S$ mit der Hauptquantenzahl 2 in Frage; die „Hauptserien" $2\,^1S - m\,^1P$, $2^3S - m^3P$ mit den ultraroten, von Paschen aufgefundenen Anfangsgliedern $2\,^1S - 2\,^1P$ (λ 20582) und $2^3S - 2^3P$ (λ 10830) werden deshalb vom unangeregten *He* nicht absorbiert. Man kann aber nach Paschen[4]) eine starke Absorption dieser Anfangsglieder erreichen, wenn man eine schwache elektrische Entladung durch das Heliumgas im Absorptionsgefäß hindurchgehen läßt; durch diese werden angeregte Atome in den Zuständen $2\,^1S$, $2\,^3S$ gebildet, welche die fraglichen Linien absorbieren können.

Dabei fand Paschen, daß das Anfangsglied der Orthohelium-Hauptserie eine *Resonanzlinie* ist: das absorbierte Licht wird von den *He*-Atomen mit unveränderter Wellenlänge praktisch voll-

[1]) Horton, F. u. Davies, A. C.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 95, S. 408. 1919.

[2]) Compton, K. T.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 553, 1920.

[3]) Franck, J. u. Knipping, P.: Phys. ZS. Bd. 20, S. 481. 1919; ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 320. 1920.

[4]) Paschen. F.: Ann. d. Phys. Bd. 145, S. 625. 1914; Mc-Curdy, W. H.: Nature Bd. 117, S. 122, 1926, hat kürzlich weitere Absorptionen im angeregten *He* erhalten.

ständig wieder ausgestrahlt. Dagegen tritt beim Anfangsglied der Parhelium-Hauptserie nur ein Bruchteil der eingestrahlten Energie als Streustrahlung unveränderter Frequenz wieder in Erscheinung. Franck und Knipping[1]), zogen hieraus den ausführlicher von Franck und Reiche[2]) begründeten Schluß, daß $2\,^3S$ der *tiefste* Term des Orthoheliums sei, daß es also im Termsystem des Orthoheliums keinen S-Term einer Hauptquantenzahl $n = 1$ gäbe, während der tiefliegende *Grundterm* des Heliums als $1\,^1S$ anzusehen sei. So wird verständlich, daß einerseits die von $2\,^1S$ aus durch Strahlungsabsorption nach $2\,^1P$ übergegangenen Atome nur zum Teil mit Strahlungsemission nach $2\,^1S$ zurückkehren, da sie statt dessen auch nach $1\,^1S$ übergehen können, und daß andererseits die von $2\,^3S$ nach $2\,^3P$ überführten Atome nur mit Emission der Linie $2^3S - 2\,^3P$ nach $2\,^3S$ zurückkehren können (sofern etwaige Übergänge von $2\,^3P$ nach dem Parheliumterm $1\,^1S$ hinreichend selten vorkommen im Vergleich zu den innerhalb des Ortho-Termsystems verlaufenden Quantensprüngen). Es war also zu erwarten, daß im Ultraviolett die eigentliche Hauptserie $1\,^1S - m\,^1P$ des Parheliums liege, während das Orthohelium dort keine Linien besitzen sollte.

Der energetisch tiefste Zustand 2^3S des Orthoheliums, der aus dem Grundzustand $1\,^1S$ durch Elektronenstoß zu erzeugen ist, kann sich nicht durch Lichtemission in $1\,^1S$ zurückverwandeln; nur bei starken Störungen — wie Stößen — kann seine energetische Instabilität in Erscheinung treten. Er ist deshalb von Franck und Knipping als *metastabil* bezeichnet worden. Der experimentelle Beweis, daß von diesem Zustand aus das Atom nicht mit Lichtemission in den Grundzustand zurückkehren kann, wurde durch die Feststellung erbracht, daß in ganz reinem Heliumgas bei dem betreffenden Potential in der lichtelektrischen Kurve in der Tat kein Knick eintritt. Nur bei Vorhandensein leicht ionisierbarer bzw. anregbarer Verunreinigungen kommt durch sekundäre Effekte (Stöße zweiter Art usw.) Strahlung bzw. Ionisierung zustande. Es konnte gezeigt werden, daß solche Effekte, wie es nach diesen Vorstellungen erwartet werden muß, eine gewisse Zeit

[1]) a. a. O. Fußnote 3, S. 118.
[2]) Franck, J. u. Reiche, O.: ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 320. 1920.

nach Ausschalten des Beschleunigungsfeldes nachdauern, wenn die Verunreinigungen nur in sehr geringen Spuren vorhanden sind. Natürlich ist auch Ionisierung des *He* zu erreichen mit einer gerade zur Erzeugung des Orthoheliums ausreichenden Spannung, wenn durch hinreichende Stromdichte eine merkliche Wahrscheinlichkeit dafür geschaffen wird, daß die metastabilen Atome, bevor sie etwa bei Zusammenstößen mit normalen *He*-Atomen in den Grundzustand zurückkehren konnten, erneut von einem Elektron getroffen werden. Horton und Davies[1]) haben ferner zeigen können, daß die bei der kleinsten Anregungsspannung durch Elektronenstoß erzeugten *He*-Atome bereits durch Elektronen mit 4 bis 5 Volt Geschwindigkeit ionisiert werden können, was nach den erläuterten Vorstellungen ohne weiteres verständlich ist. Doch haben sich diese Verfasser den dargelegten Schlußfolgerungen nicht angeschlossen, sondern in einer Reihe von Arbeiten andere Deutungen zu geben und experimentell zu begründen versucht. Die weiteren von ihnen beobachteten Tatsachen scheinen sich ähnlich, wie schon früher (vgl. Kap. II § 2 u. § 3) erläutert, durch sekundäre Effekte zu erklären.

Metastabile Zustände, wie sie am Beispiel des Heliums zum ersten Male theoretisch erkannt und experimentell nachgewiesen wurden, sind später noch bei vielen anderen Atomen aufgefunden worden. Sind die Spektralterme eines Atoms bereits bekannt, so können etwaige metastabile Zustände bei unserer heutigen Kenntnis der *Auswahlregeln* theoretisch sofort aus der Lage der verschiedenen Energiestufen abgelesen werden. Wir kommen übrigens später noch ausführlicher auf die Eigenschaften der metastabilen Atome zurück.

Lyman[2]) hat das ultraviolette Heliumspektrum der unmittelbaren spektroskopischen Untersuchung zugänglich gemacht. Seine Ergebnisse haben zu der schon oben erwähnten Korrektion der Absolutwerte der kritischen Potentiale geführt; im übrigen bestätigten sie die aus den Elektronenstoßuntersuchungen gewonnenen Voraussagen für das ultraviolette Spektrum und legten die Größe des Grundterms genauer fest.

---

[1]) Horton, F. u. Davies, A. C.: Phil. Mag. Bd. 44, S. 1150. 1922.

[2]) Lyman, Th.: Science Bd. 56, S. 167. 1922; Nature Bd. 110, S. 278. 1922; Astrophys. J. Bd. 60, S. 1. 1924.

	λ (in Å)	Volt	
		Spektroskopisch	Elektronenstoß
$1\,^1S - 2\,^3S$	—	19,77	19,75
$1\,^1S - 2\,^1S$	600,5	20,55	20,55
$1\,^1S - 2\,^1P$	584,4	21,12	21,2
$1\,^1S - 3\,^1P$	537,1	22,97	22,9
$1\,^6S - 4\,^1P$	522,3	23,62	—
$1\,^1S - 5\,^1P$	515,7	23,92	—
$1\,^1S$	502	24,5	24,6

Die Tabelle gibt die von Franck und Knipping gemessenen Potentiale (mit der erwähnten Korrektion) und die aus den spektroskopischen Daten errechneten. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. Hertz[1]) hat später nach der in Kap. I § 5 geschilderten Methode gezeigt, daß auch die Heliumlinien im sichtbaren Gebiet mit Elektronenstoß schrittweise bei den theoretisch zu erwartenden Spannungen angeregt werden können; natürlich müssen dabei wegen der mestastabilen Zustände besonders geringe Stromdichten angewandt werden. Im Ultraviolett tritt außer der Hauptserie, von der Lyman sieben Glieder gemessen hat, auch eine schwache und sehr diffuse Linie bei λ 600 Å auf, die als $1\,^1S - 2\,^1S$ anzusehen ist. Dieser Übergang widerspricht der Auswahlregel der azimutalen Quantenzahl. Aber bekanntlich kommen Verletzungen dieser Auswahlregel durch Starkeffekte oder sonstige Störungen vor; der diffuse — nach Lymans Angabe übrigens etwas bandenartige Charakter der Linie spricht sehr dafür, daß der Übergang in der Tat infolge von Störungen, wie Starkeffekte oder auch gelegentliche Zusammenlagerungen mehrerer Atome zu lockeren Molekülbildungen zustande kommt. Bei Abwesenheit von Störungen muß der Term $2\,^1S$, da er nächst $1\,^1S$ der tiefste im Parheliumspektrum ist, ebenso wie $2\,^3S$ metastabil sein. Diese Metastabilität erklärt nicht nur die geschilderten Erfahrungen beim Elektronenstoß, sondern auch die erwähnte Beobachtung von Paschen, daß bei schwacher elektrischer Anregung das Heliumgas von $2\,^1S$ und $2\,^3S$ aus absorbiert; diese Absorption würde keine merkliche Stärke erreichen können, wenn die durch Elektronenstöße in diese Zustände überführten Atome mit Lichtemission schnell wieder in den Grundzustand zurücksinken könnten.

[1]) Hertz, G.: ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 18. 1924.

Endlich ist im ultravioletten Heliumspektrum noch eine schwache Linie $1\,{}^1S - 2\,{}^3P$ vorhanden. Dieses Auftreten einer Interkombination zwischen Ortho- und Parheliumtermen kann theoretisch nicht als erstaunlich angesehen werden. Die Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems, die gleich dem Helium als äußerste Elektronen zwei beim Grundzustand in S-Bahnen gebundene Elektronen besitzen, zeigen sämtlich in ihren Spektren Interkombinationen zwischen dem Singulett- und dem Triplettsystem. Dabei ist die Intensität dieser Interkombinationen um so größer, je größer die Kernladung des Elementes ist. Das Helium schließt sich dieser Reihe an mit der kleinsten Kernladungszahl und mit der kleinsten Übergangswahrscheinlichkeit für die Interkombinationslinien, die jedoch für die naturgemäß stärkste Interkombinationslinie $1\,{}^1S - 2\,{}^3P$ noch merklich von Null verschieden ist.

Daß im Termsystem des Orthoheliums kein ${}^3S$-Term der Hauptquantenzahl 1 vorkommt, ist übrigens eine notwendige Folgerung aus den allgemeinen Gesetzen der Theorie der Atomstruktur, wie sie in der Einleitung dieses Kapitels kurz besprochen wurden. Man sieht nämlich, daß es nur einen einzigen Zustand des Heliumatoms geben kann, bei dem beide Elektronen in der K-Schale sind, so daß diese *abgeschlossen* ist und keine weiteren Elektronen mehr aufnehmen kann; wenn dagegen das eine Elektron sich in einer S-Bahn mit einer Hauptquantenzahl $n > 1$ befindet, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten für die Einstellung der beiden Elektronen. Setzen wir das Atom in ein Magnetfeld, so können die Elektronen, da sie in S-Bahnen gebunden sind, magnetische Quantenzahlen $-\frac{1}{2}$ oder $+\frac{1}{2}$ haben (wie die S-Terme eines Alkalispektrums). Wenn nun die Hauptquantenzahlen der beiden Elektronen verschieden sind, so ergeben sich bei festen Hauptquantenzahlen im ganzen $2 \cdot 2 = 4$ verschiedene Terme, und zwar mit den magnetischen Quantenzahlen.

$$-\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2} = -1, \qquad -\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} = 0, \qquad +\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2} = 0, \qquad +\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} = 1$$

und das sind gerade die magnetischen Quantenzahlen für einen Singulett-S-Term ($m = 0$) und einen Triplett-S-Term ($m = -1, 0, +1$). Es kommen also, wie im folgenden Schema eingezeichnet, stets ein ${}^1S$- und ein ${}^3S$-Term zustande.

		K $1S$	L_{11} $2S$	L_{21} $2P_1$	L_{22} $2P_2$	M_{11} $3S$	M_{21} $3P_1$	M_{22}... $3P_2$...
He; $Z=2$	$1\,^1S$	2						
	$2\,^1S$, $2\,^3S$	1	1					
	$3\,^1S$, $3\,^3S$	1				1		

Wenn aber beide Elektronen in der K-Schale sind, so müssen ihre magnetischen Quantenzahlen *verschieden* sein, weil sonst alle Quantenzahlen gleich würden, was nach dem von Pauli angegebenen Prinzip nicht erlaubt ist. Es ergibt sich also kein Triplett- (bzw. Orthohelium-) S-Term mit $n = 1$, sondern nur $1\,^1S$ (mit der magnetischen Quantenzahl $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$).

Die Spektralterme des He^+ sind wiederum gleich denen des H-Atoms theoretisch exakt zu berechnen und man kann daher unter Benutzung des bekannten Wertes für die Ionisierungsspannung des He-Atoms die Energieen der He^+-Zustände relativ zum Normalzustand des neutralen Atoms berechnen. Insbesondere erhält man die für die Abreißung beider Elektronen in einem Elementarakt nötige Energie als 78,5 Volt. Ein solches Potential ist in der Tat in den Beobachtungen von Franck und Knipping[1]) und Horton[2]) aufgefunden[3]).

§ 4. Erste Spalte des periodischen Systems.

Die Struktur der Alkalispektren wurde schon oben beschrieben. Grundterm ist in allen Fällen $1S$ mit $j = \frac{1}{2}$. Ihm zunächst liegen $2P_1$ ($j = \frac{1}{2}$) und $2P_2$ ($j = \frac{3}{2}$). Als Absorptionsspektren sind demnach die Hauptserien $1S - mP_{1,2}$ zu erwarten. Das ist in der Tat bei sämtlichen Alkalien festgestellt. Wood und Mitarbeiter[4]),

[1]) Franck, J. u. Knipping, P.: Phys. Z. Bd. 20, S. 481. 1919.

[2]) Horton, F.: Proc. Roy. Soc. of London A Bd. 95, S. 408. 1919.

[3]) Weitere Literatur:
Found, C. G.: Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920.
Stead, G. u. Gossling, B. S.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 413. 1920.
Horton, F. u. Bailey, D.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 440. 1920.
Horton, F. u. Davies, A. C.: Phil. Mag. Bd. 42, S. 746. 1921.
Davies, A. C.: Phil. Mag. Bd. 45, S. 786. 1923.
Compton, K. T. u. Yao, Y. T.: Phys. Rev. Bd. 20, S. 105. 1922.
Mackay, C. A.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.

[4]) Wood, R. W.: Astrophys. J. Bd. 29, S. 97. 1909; Wood, R. W. u. Fortrat, R.: ebenda Bd. 47, S. 73. 1916.

Bevan[1]) und Datta[2]) haben bei Na bis Cs die Absorption der Hauptserie in je mehr als zwanzig Gliedern, bei K sogar bis $m = 43$, bei Na bis $m = 58$ gemessen. Die Beobachtungen der Emissionslinien reichen entfernt nicht soweit. Die Stärke der Na-Absorptionen ist von Harrison[3]) und Harrison und Slater[4]) untersucht worden. Bei höheren Temperaturen, wo sich bereits dauernd ein merklicher Bruchteil der Atome in angeregtem Zustande befindet, ist auch in den Nebenserien Absorption zu bemerken[5]). Nach Datta treten dann bei K weitere Absorptionslinien auf, deren Bedeutung z. T. noch ungewiß ist. Vielleicht hängen sie z. T. mit den noch zu besprechenden Absorptionsbanden zusammen, die sich bei allen Alkalien mit höherem Dampfdruck einstellen. Datta konnte auch einige der nach der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ verbotenen Übergänge in Absorption beobachten, und zwar unter Bedingungen, bei welchen die gewöhnlichen Ursachen für Verletzungen dieser Auswahlregel (Starkeffekt, wechselseitige Störungen der Atome) zum mindesten nur sehr schwach in Wirksamkeit waren. Es ist jedoch zu bedenken, daß man durch Absorptionsversuche auch solche Linien finden kann, die im Vergleich zu den normalen nur äußerst geringe Intensität besitzen. Diejenigen verbotenen Übergänge, welche durch schwache Störungen des Atoms zu erlaubten gemacht werden können, sind stets solche, die das ungestörte Atom durch die Aufeinanderfolge von *zwei* erlaubten Übergängen ausführen kann. Es wird sich also bei solchen Übergängen stets k nur mit 0 oder 2 ändern. Ebensolche „verbotene" Übergänge vermag mit allerdings geringer Wahrscheinlichkeit aber auch das *ungestörte* Atom auszuführen: Bei der Ableitung der gewöhnlichen Auswahlregeln wird nämlich nur diejenige Strahlung betrachtet, welche von dem schwingenden *Dipolmoment* des Atoms emittiert und absorbiert wird. Daneben ergibt jedoch auch das schwingende *Quadrupolmoment* des Atoms eine (schwächere) Strahlung, und mit dieser

[1]) Bevan, P. V.: Proc. Roy. Soc. London A. Bd. 83, S. 421. 1910.

[2]) Datta, S.: Proc. Roy. Soc. London A. Bd. 101, S. 539, 1922.

[3]) Harrison, G. R.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 768. 1925.

[4]) Harrison, G. R. u. Slater, J. C.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 176. 1925. Vgl. auch Slater, J. C.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 783. 1925.

[5]) Vgl. insbesondere Narayan, A. L. u. Gunnaiya, D.: Phil. Mag. Bd. 45, S. 831. 1923; Phys. Rev. Bd. 23, S. 46, 1924; Sur, N. K. u. Gosh, R. N.: Phil. Mag. Bd. 49, S. 60. 1925 und die dort genannten Arbeiten.

sind wiederum Übergänge der erläuterten Art verknüpft, welche durch die Dipolstrahlung nur in *zwei* Schritten ermöglicht werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Quadrupolstrahlung sind im optischen Gebiet größenordnungsweise 10^{-6}mal so groß wie die für die Dipolstrahlung[1]).

Jenseits der kurzwelligen Grenze der Hauptserie zeigt sich ein kontinuierliches Absorptionsspektrum[2]). Bei der Absorption dieser Frequenzen im kontinuierlichen Spektrum muß eine Ionisierung des Atoms eintreten. Ein lichtelektrischer Effekt, dessen langwellige Grenze in die Gegend der Grenze der Hauptserie fällt, ist bei den Dämpfen von K und Cs nachgewiesen worden[3]). Eine genaue Festlegung der Grenze ist jedoch schwierig wegen mannigfacher Möglichkeiten sekundärer Effekte (z. B. lichtelektrische Effekte an den Auffangelektroden; sekundäre Wirkungen der ausgelösten Elektronen usw.). Williamson und Samuel[4]) konnten durch Belichtung von Kaliumatomstrahlen eine schärfere Bestimmung der Grenze erreichen. Foote und Mohler[5]) haben eine ähnliche Anordnung, wie sie von Hertz zur Untersuchung der Ionisierung durch Elektronenstöße gebraucht wurden (Zusammenbrechen der Raumladung bei Ionisierung; vgl. Kap. II § 2 S. 77 ff.) auf die lichtelektrische Ionisierung angewandt. Sie finden Ionisierung sowohl bei kleineren als auch bei größeren Wellenlängen als derjenigen, die der Seriengrenze entspricht, mit einem Maximum an der Seriengrenze. Die Ionisierung durch die längeren Wellen deuten sie durch die Annahme, daß die durch Absorptionen entstandenen hochangeregten Atome bei Zusammenstößen leicht vollständig ionisiert werden.

Diese Arbeit wird ganz neuerdings ergänzt durch eine interessante Untersuchung von Mohler, Foote und Chenault[6]), in der es den Autoren mit der gleichen Anordnung gelingt, zu zeigen, daß die Ionisation vor der Seriengrenze wirklich nur durch An-

[1]) Vgl. Placinteanu: Göttinger Dissertation 1926.

[2]) Wood, R. W.: a. a. O. Harrison, G. R.: a. a. O. u. Proc. Nat. Akad. Amer. Bd. 8, S. 260. 1922. Holstmark, J.: Phys. Z. Bd. 20, S. 88. 1919. Vgl. auch die Aufnahmen von Bevan, P. V.: a. a. O.

[3]) Kunz, J. u. Williamson, R. C.: Phys. Rev. Bd. 21, S. 715. 1923.

[4]) Williamson, R. C.: Phys. Rev. Bd. 21, S. 107. 1923; Samuel: ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 209. 1924.

[5]) Foote, P. D. u. Mohler, F. L.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 195. 1925.

[6]) Mohler, F. L., Foote, P. D. u. Chenault, R. L.: Phys. Rev. Bd. 27, S. 37. 1926.

regung mit Licht der Linien, die der Absorptionsserie angehören, erzeugt wird, wobei der zur Ionisation noch notwendige Restbetrag ihrer Meinung nach durch Atomstöße geliefert wird[1]). Im Anstieg der Ionisation bis zur Seriengrenze machen sich durch sehr deutliche Maxima die Absorptionslinien von $1S - 5P$ bis zu $1S - 10P$ bemerkbar, während für die noch höheren Serienglieder die Auflösung nicht mehr genügt. Daß die Ionisation zwischen den Absorptionslinien nicht bis zu Null absinkt, ist ebenfalls durch mangelnde Auflösung des Monochromators, der zur Belichtung dient, hervorgerufen. Wichtig ist ferner, daß die Autoren den Abfall der Stärke des kontinuierlichen Spektrums hinter der Seriengrenze aus der Stärke des lichtelektrischen Effektes messend verfolgen können. Bisher sind allerdings diese Resultate nur qualitativ verwertbar, da keine genaueren Energiemessungen der absorbierten Strahlung durchgeführt werden konnten. Ein Ausbau dieser Untersuchung würde es ermöglichen, in Gasen das Quantenäquivalentgesetz genau zu prüfen. Lawrence[2]) findet eine Grenze des lichtelektrischen Effektes in K, deren Frequenz oberhalb der Seriengrenze liegt, wobei die lichtelektrische Wirkung mit wachsender Frequenz stärker wird. Die Bedeutung dieser Beobachtungen ist sehr ungewiß. (Lawrence selbst vermutet, daß es sich um einen Effekt an K-Molekülen handelt.)

Von den Zuständen $2P_{1,2}$ kann das Alkaliatom durch spontane Emission offenbar nur nach $1S$ zurückkehren, so daß also die Linien $1S - 2P_{1,2}$ (beim Na die D-Linien!) *Resonanzlinien* sind. Allerdings erscheinen unter geeigneten Bedingungen *beide* D-Linien in Emission, wenn nur *eine* von ihnen eingestrahlt wird. Das beruht jedoch auf sekundären Effekten, die wir erst später erörtern werden (Stöße zweiter Art).

Durch die Elektronenstoßmethoden sind zwei kritische Poten-

[1]) Wir möchten allerdings im Gegensatz zu den Verfassern der Arbeit annehmen, daß der zur Ionisation notwendige Restbetrag besonders oft durch Stöße von *Elektronen* geliefert wird. Die Temperatur ist so gering, daß Atomstöße, die Energiemengen bis zum Betrage von $^1/_2$ Volt übertragen können, unseres Ermessens zu selten vorkommen, um die Beobachtungen erklären zu können. Andererseits sind Elektronen mit Geschwindigkeiten bis zu 1 Volt vorhanden, da außer der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, mit der sie vom Glühdraht emittiert werden, noch eine Beschleunigungsspannung von der Größenordnung 1 Volt vorhanden ist.

[2]) Lawrence, E. O.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 345. 1925.

tiale besonders leicht zu fassen: Erstens das kleinste Potential unelastischer Zusammenstöße der Elektronen mit dem unangeregten Atom, die *Resonanzspannung* $1S - 2P_{1,2}$ (die meist nicht in 2 Maxima aufzulösen ist); und zweitens die *Ionisierungsspannung* $1S$. Die folgende Tabelle enthält die spektroskopischen Daten und ihre Umrechnung in Volt, sowie die experimentell bestimmten kritischen Potentiale.

Resonanz- und Ionisierungsspannungen der Elemente in der ersten Spalte des periodischen Systems.

	Z		ν	λ in Å	Volt: Spektroskop.	Volt: Elektrisch
Li	3	$1S$	43484,45		5,368	
		$1S-2P_2$	14903,09	6708,2	1,840	
		$1S-2P_1$				
Na	11	$1S$	41448,59		5,116	5,13[1]) 5,18[2])
		$1S-2P_2$	16955,88	5895,9	2,093	2,12[1]) 2,13[2])
		$1S-2P_1$	16973,52	5889,9		
K	19	$1S$	35005,88		4,321	4,1[1]) 4,41[2])
		$1S-2P_2$	12985,05	7699,1	1,603	1,55[1]) [2])
		$1S-2P_1$	13042,95	7664,9	1,610	1,63[4])
Rb	37	$1S$	33684,80		4,159	4,1[3])
		$1S-2P_2$	12579,01	7947,6	1,553	1,6[3])
		$1S-2P_1$	12816,72	7800,2	1,582	
Cs	55	$1S$	31406,70		3,877	3,9[3])
		$1S-2P_2$	11178,4	8943,6	1,380	1,48[3])
		$1S-2P_1$	11732,5	8521,2	1,448	
Cu	29	$1S$	62305,86		7,691	7,8[5])
		$1S-2P_2$	30534,63	3274,1	3,769	
		$1S-2P_1$	30782,76	3247,6	3,800	
Ag	47	$1S$	61093,48		7,542	(6,0)[5])
		$1S-2P_2$	29551,27	3383,0	3,648	3,1[5])
		$1S-2P_1$	30471,83	3280,8	3,762	
Au	79	$1S$	74461		9,25	
		$1S-2P_2$	37368,5	2675,95	4,613	
		$1S-2P_1$	41185,2	2427,98	5,084	

[1]) Tate, J. T. u. Foote, P. D.: Phil. Mag. Bd. 36, S. 64. 1918.
[2]) Campetti, A.: Atti Acad. Lincei Bd. 29 II, S. 385. 1920.
[3]) Foote, P. D., Rognley, O. u. Mohler, F. L.: Phys. Rev. Bd. 13, S. 59. 1919.
[4]) Williamson, R. C.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 134, 1924.
[5]) Shenstone, A. G.: Nature Bd. 112, S. 100. 1923.

Spektroskopisch untersuchten Foote und Meggers[1]) die Anregung des Cs-Spektrums bei variierender Spannung in einer Entladungsröhre mit zwei Elektroden, wobei die Kathode als Äquipotentialfläche (von innen geheizter Zylinder) ausgebildet war. Die Resonanzlinien $1S - 2P_{1,2}$ treten zuerst auf. Nach den mitgeteilten Intensitätskurven und Zahlen sind einige Linien, z. B. λ 6973 ($2P_2 - 5D_3$) und λ 4555 ($1S - 3P_2$) schon bei 3,2 Volt (korrigiert) festzustellen; jedoch zogen die Verfasser selber damals den Schluß, daß unterhalb 3,9 Volt (Ionisierung) keine unelastischen Stöße außer der Anregung $1S - 2P_{1,2}$ vorkämen. Daß die meisten Linien des Bogenspektrums erst bei der Ionisierungspannung stark werden, ist nach dem früher Gesagten auf Raumladungswirkungen zurückzuführen. Zwischen 3,2 und 3,6 Volt zeigt sich ein Abfall in der Intensität des Dubletts $1S - 2P_{1,2}$ mit wachsender Spannung. Dieser Abfall hängt anscheinend damit zusammen, daß die Elektronen bei diesen Geschwindigkeiten in wachsendem Maße die Möglichkeit anderweitiger Anregungen gewinnen. Diese erfolgen zunächst auf Kosten der Anregung $1S - 2P_{1,2}$.

Hughes und Hagenow[2]) erreichten bei Cs durch hinreichende Größe der Elektroden in einer Dreielektrodenröhre Stromstärken bis 1 Milliampere bei geringer Stromdichte und folglich nur geringen Störungen durch Raumladungen. Das Auftreten der Linien $1S - 3P_{1,2}$ bis $1S - 7P$ der Hauptserie (das erste Glied $1S - 2P_{1,2}$ liegt ungünstig im Ultrarot) konnte der Reihe nach beobachtet werden bei Spannungen, die bis auf 0,1 Volt mit den theoretischen

	$1S - 3P_{1,2}$	$1S - 4P_{1,2}$	$1S - 5P_{1,2}$	$1S - 6P$	$1S - 7P$
Theor. Voltzahl	2,41	3,18	3,42	3,55	3,63
	2,68	3,17	3,41		
Elektronengeschwindigkeit					
3,3	10	Spur	—	—	—
3,5	9	8	Spur(?)	—	—
3,7	7	9	8	Spur	—
3,8	9	12	10	6	Spur

[1]) Foote, P. D. u. Meggers, W. F.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 80, 1920; Phys. Rev. Bd. 15, S. 322, 1920.

[2]) Hughes, A. L. u. Hagenow, C. F.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 229, 1924.

übereinstimmen. Die vorstehende Tabelle zeigt die photographisch beobachteten Intensitäten.

Zu vergleichen sind dabei nur die Angaben in je einer der *wagerechten* Zeilen, nicht aber in den senkrechten Spalten, da die Aufnahmen bei den verschiedenen Potentialen mit verschiedenen Platten und Expositionsdauern ausgeführt wurden. Auch Linien der Nebenserien von Cs sind nach HUGHES und HAGENOW mit Sicherheit unterhalb der Ionisierungsspannung festzustellen. Im einzelnen sind die Ergebnisse hier jedoch weniger scharf.

NEWMAN[1]) konnte auch in Na, K und Rb eine schrittweise Anregung des Bogenspektrums entsprechend den theoretischen Erwartungen beobachten.

Die Tabelle auf S. 130/131 gibt eine Übersicht über die Anordnung der Elektronen in den Grundzuständen der Alkaliatome gemäß der Theorie von STONER. Wie man sieht, sind alle Schalen, welche überhaupt Elektronen enthalten, vollständig ausgefüllt — abgesehen von derjenigen Schale, in der sich das Leuchtelektron des Atoms befindet. Gleichzeitig sind die Grundzustände der übrigen Elemente der ersten Spalte des periodischen Systems eingetragen.

Wie in der Elektronenanordnung zum Ausdruck kommt, ist auch in den Spektren dieser Elemente der Grundterm ein Dublett-S-Term; sein magnetisches Moment, das der Theorie gemäß gleich einem BOHRschen Magneton ist, wurde für alle drei Elemente Cu, Ag, Au nach der bekannten Methode von STERN und GERLACH empirisch sichergestellt[2]). Die Spektren zeigen ein Dublettsystem, bei dessen Erzeugung das einzelne, beim Grundzustand in einer S-Bahn gebundene Elektron die Rolle des Leuchtelektrons spielt. Daneben treten jedoch noch weitere Linien auf, die wahrscheinlich mit Anregungen von Elektronen aus den äußeren, $4 + 6$ Elektronen enthaltenden Schalen zusammenhängen. Daß ähnliche Anregungen bei den Alkalien keine Rolle spielen, ist darin begründet, daß die Elektronenschalen der edelgasförmigen Alkaliionen eine sehr große Festigkeit besitzen, also hoher Energien zu ihrer Anregung bedürfen.

Bei Cu ist das Resonanzdublett $1\,S$—$2\,P_{1,2}$ (vgl. Tab. S. 127) von

[1]) NEWMAN, F. H.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 165, 796, 1276. 1925.
[2]) Vgl. GERLACH, W.: Ann. d. Physik Bd. 76, S. 163. 1925.

Z		K $1S$	L_{11} $2S$	L_{21} $2P_1$	L_{22} $2P$	M_{11} $3S$	M_{21} $3P_1$	M_{22} $3P_2$	M_{32} $3D_2$	M_{33} $3D_3$
	$2J =$	2	2	2	4	2	2	4	4	6
3	Li	?	1							
11	Na	2	2	2	4	1				
19	K	2	2	2	4	2	2	4		
29	Cu	2	2	2	4	2	2	4	4	6
37	Rb	2	2	2	4	2	2	4	4	6
47	Ag	2	2	2	4	2	2	4	4	6
55	Cs	2	2	2	4	2	2	4	4	6
79	Au	2	2	2	4	2	2	4	4	6

Grotrian[1]), Shenstone[2]), Gerlach[3]), Zumstein[4]) und Stücklen[5]) in Absorption erhalten. Shenstone, Gerlach, Zumstein und Stücklen geben noch weitere Absorptionslinien, die z. T. noch nicht gedeutet sind[6]). Shenstone[7]) hat in den Spektren von Cu und Ag eine Anzahl von neuen Termen, Stücklen einige Multipletts zu bestimmen versucht. Bei Ag ist $1S$—$2P_{1,2}$ (vgl. Tab. S. 127) gleichfalls von Grotrian, Gerlach und Zumstein in Absorption gefunden. Die Ergebnisse von Zumstein scheinen ferner auch die Linien λ 2061, $1S$—$3P_2$ und λ 2070, $1S$—$3P_1$[8]) zu bestätigen. Für Au hat Thorsen[9]) Serien angegeben; die von ihm als $1S$—$2P_{1,2}$ gedeuteten Linien (vgl. Tab. S. 127) werden nach Gerlach und Zumstein in der Tat absorbiert. McLennan und McLay[10]) haben kürzlich neue Terme im Au-Spektrum angegeben.

Shenstone[11]) hat in Cu- und Ag-Dampf Niederspannungsbogen erhalten und die Ionisierungsspannungen zu bestimmen versucht, sowie bei Ag eine Andeutung des Resonanzpotentials gefunden.

[1]) Grotrian, W.: ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 169. 1923.

[2]) Shenstone, A. G.: Nature Bd. 114, S. 934. 1924.

[3]) Gerlach, W.: Festschr. z. Jahrhundertf. Phys. Ver. Frankfurt 1924, S. 45.

[4]) Zumstein, R. V.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 238, 523. 1925.

[5]) Stücklen, H.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 562. 1925.

[6]) Vgl. auch Simeon, F. u. Dreblow, E. S.: Nature Bd. 117, S. 17. 1926.

[7]) Shenstone, A. G.: Nature Bd. 114, S. 501. 1924. Phil. Mag. Bd. 49, S. 951. 1925. Phys. Rev. Bd. 25, S. 582. 1925. Nature Bd. 116, S. 467. 1925.

[8]) Deutung nach Randall; vgl. Paschen-Götze.

[9]) Thorsen, V.: Naturwissensch. Bd. 11, S. 500. 1923.

[10]) McLennan, J. C. u. McLay, A. B.: Proc. Roy. Soc. London, A Bd. 108, S. 571. 1925.

[11]) Shenstone, A. G.: Nature Bd. 112, S. 100. 1923.

N_{11} ...																							
$4S$	$4P_1$	$4P_2$	$4D_2$	$4D_3$	$4F_3$	$4F_4$	$5S$	$5P_1$	$5P_2$	$5D_2$	$5D_3$	$5F_3$	$5F_4$	$5G_4$	$5G_5$	$6S$	$6P_1$	$6P_2$	...				
2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	6	8	8	10	2	2	4	...				
1																							
1																							
2	2	4					1																
2	2	4	4	6			1																
2	2	4	4	6			2	2	4							1							
2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6					1							

Der für Cu erhaltene Wert stimmt befriedigend mit den spektroskopischen Daten überein.

Von den Funkenspektren der Alkalien ist nur wenig bekannt. Entsprechend den Spektren der Edelgase, von denen sich die Alkaliionen nur durch die um 1 größere Kernladung unterscheiden, werden diese Funkenspektren (abgesehen von Li^+) sehr linienreich und unübersichtlich sein. Reinheimer[1]) hat beim Rb^+, Sommer[2]) beim Cs^+, Dahmen[3]) beim K^+ Termgruppen festzulegen gesucht. Auf das Spektrum des Li^+ gehen wir weiter unten ein.

Die Anregung der Spektren von Na und K mit variierten Elektronengeschwindigkeiten wurde von Foote, Meggers und Mohler[4]) untersucht. Im Na-Dampf wurden bei 3,5 Volt, also zwischen Resonanz- und Ionisierungsspannung die *D*-Linien beobachtet. Die übrigen Linien des Bogenspektrums setzten erst mit der Ionisierung ein, was natürlich als Raumladungswirkung zu deuten ist. Die ersten Funkenlinien sind bei etwa 30 Volt festzustellen, von etwa 40 Volt an ist das Funkenspektrum vollständig entwickelt. In K ist bei 3,5 Volt, also zwischen Resonanz- und Ionisierungsspannung, nur das Resonanzdublett des Bogenspektrums festzustellen. Bei 7 Volt ist das Bogenspektrum vollständig entwickelt Von etwa 20 Volt an beginnen die Funkenlinien zu überwiegen.

---

[1]) Reinheimer, H.: Ann. d. Physik Bd. 71, S. 162. 1923.

[2]) Sommer, L. A.: Ann. d. Physik Bd. 75, S. 163. 1924.

[3]) Dahmen, W.: ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 528. 1926. Ein Teil dieser Arbeit beschäftigt sich damit, das K^+-Spektrum mit der verfehlten Darstellung des A-Spektrums von Nissen in Verbindung zu bringen.

[4]) Foote, P. D., Meggers, W. F. u. Mohler, F. L.: Astroph. J. Bd. 55, S. 145. 1924.

Foote und Mohler[1]) haben höhere kritische Potentiale nach den in Kap. 2 § 3 erläuterten Methoden bestimmt. Sie erhielten in Na- und K-Dampf:

	Na	K
Ionisierung und Strahlung	$35 \pm 1{,}4$	$23{,}3 \pm 1$
Strahlung	$17 \pm 1{,}5$	$19{,}3 \pm 0{,}7$

Übrigens ist auch bei den tieferen Potentialen der Tabelle Ionisierung experimentell nicht ausgeschlossen. Das höhere Na-Potential ist wahrscheinlich das Ionisierungspotential der L_{21}, L_{22}-Schale. Foote und Mohler haben darauf hingewiesen, daß man dieses Potential theoretisch bestimmen kann, wenn man annimmt, daß zwei Na-Linien von Millikan und Bowen[2]), λ 372,3 und λ 376, 6 Å, Übergängen des in der L-Schale ionisierten Atoms in den Normalzustand des Ions entsprechen. Die so berechneten Werte von 37,90 bzw. 38,28 Volt stimmen mit dem experimentellen Ergebnis hinreichend überein. Theoretisch ist zu erschließen, daß das Na-Ion vier verschiedener Zustände mit ionisierter L_{21}- oder L_{22}-Schale fähig ist, welche den vier Zuständen $1s_2$, $1s_3$, $1s_4$, $1s_5$ des Ne-Atoms entsprechen (vgl. Kap. 3 § 12). Zwei von diesen Neontermen sind, wie wir später erläutern werden, metastabil; dasselbe muß für die Na^+-Terme gelten, und die erwähnten Linien werden, wenn diese Deutung richtig ist, den *Resonanzlinien* des Ne entsprechen. Das Ionisierungspotential der L_{21}, L_{22}-Schale ist also *vierfach*; bei der Größe der Aufspaltung, die man nach der Frequenzdifferenz der vermutlichen Resonanzlinien zu erwarten hat, dürfte seine Auflösung mit den inzwischen verfeinerten Elekronenstoßmethoden nicht ausgeschlossen sein.

Was das Na-Potential $17 \pm 1{,}5$ Volt betrifft, so könnte man vielleicht versuchen, es mit den Übergängen aus dem Normalzustand des Atoms in die beiden durch

	K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}
(11) Na	2	2	2	3	2
	2	2	1	4	2

[1]) Foote, P. D. u. Mohler, F. L.: Bur. of Stand. Nr. 425, 1921.
[2]) Millikan, R. A. u. Bowen, J. S.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 1. 1924.

beschriebenen angeregten Zustände in Zusammenhang zu bringen; es würde dann ein Paar von *zwei* benachbarten kritischen Potentialen sein.

Mohler[1]) hat neuerdings den kritischen Potentialen der Alkalifunkenspektren eine ausführliche Untersuchung gewidmet. Er stellt die Ergebnisse wie folgt zusammen:

Li	Na	K	Rb	Cs	Beobachtete Effekte
54 ± 2	35 ± 2	19 ± 1	$16{,}0 \pm 0{,}5$	14 ± 2	Strahlung (lichtelektrisch festgestellt); Zunahme der Ionisierung; Funkenlinien bei starkem Strom.
		23 ± 1	$21{,}6 \pm 0{,}5$		Zunahme der Strahlung; Verstärkung der Funkenlinien bei starkem Strom
	44 ± 2	28 ± 1	$25{,}2 \pm 1$	$21{,}5 \pm 1$	Funkenlinien b. schwachem Strom

In Rb scheinen weitere Anregungen mit 18 bzw. 68 Volt Energie vorzukommen. Ob die Abweichung des kleineren Na-Potentials von dem aus den Millikanschen Linien berechneten sicher genug ist, um entweder diese Deutung des Potentials oder die Deutung der Millikanschen Linien in Frage zu stellen, muß abgewartet werden. Bezüglich der Einzelheiten in den experimentellen Anordnungen und Beobachtungen sowie der theoretischen Erörterung der Ergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Es scheint uns, daß die Bedeutung dieser Potentiale zur Zeit noch nicht sicher anzugeben ist.

Die große Abtrennungsarbeit, die für das zweite Elektron des Li gemäß den vom He bekannten Verhältnissen zu erwarten ist, bedingt eine große Schwierigkeit für die Erzeugung des Lithiumfunkenspektrums. Schüler[2]) hat jedoch dieses Spektrum in hinreichender Intensität zu erzeugen vermocht und die beobachteten Linien durch zwei Termsysteme entsprechend den Termsystemen des He dargestellt; doch ist diese Darstellung nach einer späteren Mitteilung von Schüler noch nicht in allen Punkten als endgültig anzusehen. Werner[3]) hat die Ergebnisse von Schüler ergänzt

[1]) Mohler, F. L.: Bur. of Stand. Bd. 20, S. 167. 1925.
[2]) Schüler, H.: Naturwissensch. Bd. 12, S. 579. 1924.
[3]) Werner, S.: Nature Bd. 115, S. 191. 1925; Bd. 116, S. 574. 1925.

und erweitert. Übrigens zeigen einige der Linien unerwartet mannigfaltige Feinstrukturen[1]), deren Bedeutung noch unbekannt ist. Der Grundterm des Li^+, dessen Kombinationen im fernsten Ultraviolett liegen müssen, konnte spektroskopisch noch nicht festgestellt werden; die Linie λ 2934,15, deren serienmäßige Bedeutung noch unklar ist, tritt nach Mohler[2]) bei elektrischer Anregung von etwa 50 Volt an auf (äußerst schwach schon bei 45 Volt, stark erst oberhalb 60 V.)

Morand[3]) hat das Spektrum untersucht, das von schnellen positiven Lithium-Strahlen beim Aufprall auf eine feste Platte ausgesandt wird. Er fand verschiedene Linien, die er dem Li^+ zuschreibt, sowie eine Linie λ 4501, die er als $\nu = 9\,R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2}\right)$ des Li^{++} deutet, und außerdem ein neues Bogenspektrum des Li, von dem er annahm, daß es einem Lithiumatom zugehöre, dessen zwei innere Elektronen eine dem Orthohelium gleichende Konfiguration bilden. Man wird abwarten müssen, ob diese Schlüsse zu bestätigen sind. Verschiedene seiner Annahmen bezüglich des Funkenspektrums können nach den Ergebnissen von Schüler nicht aufrecht erhalten werden.

§ 5. Zweite Spalte des periodischen Systems.

Denken wir uns in Tab. S. 130—131 für die Alkaliatome die Kernladungszahl je um 1 erhöht, und zur Neutralisierung ein neues Elektron angelagert in derjenigen Elektronenschale, in welcher sich beim Grundzustand des Alkalis das durch die 1 gekennzeichnete Leuchtelektron befindet, so erhalten wir die den Alkalien im periodischen System foldenden Erdalkaliatome:

Be ($Z = 4$), Mg (12), Ca (20), Sr (38), Ba (56), Ra (88).

Entsprechend folgen auf Cu, Ag, Au die übrigen Elemente der zweiten Spalte des periodischen Systems:

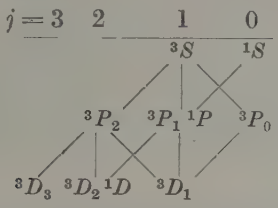
Zn (30), Cd (48), Hg (80).

Die Spektren dieser Elemente besitzen, wie schon erläutert wurde, Tripletts und Singuletts. Diejenigen Terme, bei denen nur eines der Valenzelektronen angeregt ist, bilden ein Termsystem „erster

[1]) Schüler, H.: Ann. d. Physik Bd. 76, S. 292. 1925.
[2]) Mohler, F. L.: Science Bd. 58, S. 468. 1923.
[3]) Morand, M., C. R. Bd. 178, S. 1528, 1701, 1897. 1924.

Stufe"; Die inneren Quantenzahlen und die Kombinationsmöglichkeiten der Terme dieses Systems sind aus dem folgenden Schema zu entnehmen.

Kombination der Triplett-Singuletterme.



Zu den bekannten allgemeinen Auswahlregeln für j und l tritt noch das Verbot aller Übergänge von $j = 0$ zu $j = 0$ hinzu. Die Bezeichnung entspricht der beim He und bei den Alkalien angewandten. Der untere Index in der Termbezeichnung gibt j (bei den Dubletts wurde er gleich $j + \frac{1}{2}$ gewählt, damit er ganzzahlig wurde), der obere die (maximale) Multiplizität des betreffenden Termsystems an. Der untere Index kann natürlich fortgelassen werden, wenn nur ein einziger Wert dafür in Frage kommt. Die folgende Tabelle gibt zum Vergleich die Termbezeichnung nach Paschen-Götze.

Bezeichnung der Triplett-Singuletterme.

Sommerfeld .	$^1S\ ^1P\ ^1D\ \ldots$	$^3S\ ^3P_0\ ^3P_1\ ^3P_2\ ^3D_1\ ^3D_2\ ^3D_3\ \ldots$
(abgeändert) Paschen-Götze	$S\ \ P\ \ D\ \ldots$	$s\ \ p_3\ \ p_2\ \ p_1\ \ d_3\ \ d_2\ \ d_1\ \ldots.$

Der *Grundzustand*, dessen Elektronenanordnung schon beschrieben wurde, ist $1\ ^1S$. Wie beim He kann es nur einen Term geben, bei dem beide Valenzelektronen sich in der S-Schale mit der kleinstmöglichen Hauptquantenzahl befinden; es gibt deshalb keinen Tripletterm $1\ ^3S$. Im Gegensatz zum Heliumspektrum liegen jedoch $2\ ^1S$ und $2\ ^3S$ *oberhalb* von $2\ ^3P_{0,1,2}$ und $2\ ^1P_2$; infolgedessen sind 2^3P_0 und 2^3P_2 *metastabil*, 2^1S und 2^3S dagegen nicht; $1\ ^1S - 2\ ^3P_1$ und $1\ ^1S - 2\ ^1P$ sind *Resonanzlinien*.

Die Absorptionslinien der Erdalkalidämpfe verbreitern sich schnell mit wachsendem Dampfdruck und arten zum Teil in umfangreiche Banden aus, die teils ungefähr symmetrisch zu der Linie liegen, teils sich nur nach längeren Wellenlängen von der

Linie aus erstrecken. McLennan und Young[1]) erhielten von der Serie $1\,^1S - m\,^1P$ bei Ca und Sr die ersten zehn Glieder in Absorption. Bei Ba erhielten sie neun Linien, die sie gleichfalls als den Anfang der Serie $1\,^1S - m\,^1P$ betrachteten; (zur Zeit ihrer Untersuchung war nur die erste Linie $1^1S - 2\,^1P$ bekannt). Die später von Saunders[2]) gegebene Serienordnung des Ba-Spektrums stimmt jedoch nur zum Teil mit dieser Deutung überein. Bei *Mg* fand McLennan[3]) Absorptionsbanden im Anschluß an die Linien $1\,^1S - 2\,^1P$, $1\,^1S - 3\,^1P$; A. L. Narayan und K. R. Rao[4]) konnten die Linie $1\,^1S - 2\,^3P_1$ in Absorption erhalten.

Die Spektren von Zn, Cd, Hg zeigen gleichfalls starke Neigung zur Bandenbildung[5]). Wood und Guthrie[6]) haben bei Cd die Absorptionen $1\,^1S - 2\,^1P$, $1\,^1S - 2\,^3P_1$ festgestellt. H. Stücklen[7]) hat die Absorption des Cd im Unterwasserfunken ausführlich untersucht. Auch bei Zn und Hg zeigt sich die Absorption in den Resonanzlinien bzw. auch im Anschluß daran[8]). Franck und Grotrian[9]) haben aus der Abnahme der Bandenabsorption bei Überhitzung des Dampfes die Dissoziationsenergie der *Hg*-Moleküle (die als Hg_2 angenommen wurden) abzuleiten versucht. Im Anschluß daran hat Koernicke[10]) durch eine genauere Untersuchung die Dissoziationsarbeiten zu 1,4 kcal bestimmt.

Bei energetisch schwacher Anregung treten in Emission naturgemäß zunächst die Resonanzlinien auf. Eine von ihnen („Einlinienspektrum") oder beide sind vielfach bei elektrischer Anregung

---

[1]) McLennan, J. C. u. Young, J. F. T.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 95, S. 273. 1919.

[2]) Saunders, F. A.: Astroph. J. Bd. 51, S. 23. 1920.

[3]) McLennan: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 92, S. 305, 574. 1916.

[4]) Narayan, A. L. u. Rao, K. R.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 645. 1925.

[5]) Vgl. z. B. Dobbie, J. J. u. Fox, J. J.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 98, S. 147. 1921.

[6]) Wood, R. W. u. Guthrie, D. V.: Astrophys. J. Bd. 29, S. 211. 1909. Vgl. ferner Lingen, J. St. v. d.: ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 403. 1921.

[7]) Stücklen, H.: ZS. f. Phys. Bd. 30, S. 173. 1924.

[8]) Vgl. McLennan, J. C. u. Edwards, E.: Phil. Mag. Bd. 30, S. 695. 1915. McLennan, J. C.: Phil. Mag. Bd. 28, S. 360. 1914.

[9]) Franck, J. u. Grotrian, W.: ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 89. 1921; Bd. 6, S. 35. 1921; ZS. f. techn. Phys. Bd. 3, S. 194. 1922.

[10]) Koernicke, E.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 219. 1925.

unterhalb der Ionisierungsspannung[1]) oder in der Bunsenflamme[2]) beobachtet worden. Ähnliche Feststellungen sind bei Zn, Cd, Hg gemacht[3]).

Die Resonanzstrahlung $1\,^1S - 2\,^3P_1$ ist bei Hg seit langem bekannt; Resonanz mit $1\,^1S - 2\,^1P$ hat Rump[4]) beobachten können. Bei Cd haben v. d. Lingen[5]) $1\,^1S - 2\,^1P$, Power[6]) und Terenin[7]) außerdem auch $1\,^1S - 2\,^3P_1$ in Resonanz erhalten.

Wird Hg-Dampf mit sehr starkem Quecksilberlicht bestrahlt, so erscheinen nicht nur die Resonanzlinien, sondern auch höhere Serienglieder in Emission. Das ist von Füchtbauer[8]) in einer lehrreichen Untersuchung gezeigt worden. Der Hg-Dampf absorbiert zunächst nur das eingestrahlte Licht von $1\,^1S - 2\,^3P_1$, λ 2537. Die andere, gleichfalls im Lichte der Lampe enthaltene Resonanzlinie λ 1849 kommt nicht in merklicher Menge durch die Quarzwände der verwandten Gefäße hindurch zu dem absorbierenden Dampf, und Abfilterung von λ 2537 aus dem eingestrahlten Licht läßt alle Effekte verschwinden. Die angeregten Atome in $2\,^3P_1$ können durch weitere Absorption in noch höhere Zustände, z. B. $2\,^1S$ oder $2\,^3S$ gelangen, von wo aus sie nach $2\,P$ bzw. $2\,^3P_{0,1,2}$ unter Emission zurückfallen. Später hat Wood[9]) durch Untersuchung der Verstärkung und Veränderung der Fluoreszenzstrahlung bei Zusatz von Fremdgasen genauere Schlüsse über die vorkommenden Übergänge zu begründen versucht. Wir kommen darauf noch zurück. Die von Steubing[10])

---

[1]) McLennan, J. C.: a. a. O. Anmerk. 3. Mohler, F. L., Foote, P. D. u. Meggers, W. F.: Bur. of Stand. 1920, Nr. 403.

[2]) Z. B. de Watteville: Phil. Trans. Bd. 204, S. 139. 1904. C. R. Bd. 142. 1906. Ramage: Proc. of the Roy. Soc. of London Bd. 30, S. 1. 1901 (zitiert nach McLennan a. a. O.).

[3]) McLennan, J. C. u. Henderson, J. P.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 91, S. 485. 1915. McLennan, J. C. u. Thomson, A.: ebenda A Bd. 92, S. 584. 1916. McLennan, J. C. u. Keys, D. A.: ebenda A Bd. 92, S. 591. 1916. McLennan, J. C. u. Ireton, H. J. C.: Phil. Mag. Bd. 36, S. 461. 1918.

[4]) Rump, W.: ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 196. 1924.

[5]) v. d. Lingen, J. St.: ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 403. 1921.

[6]) Power, A. D.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 293. 1924. Bd. 26, S. 761. 1925.

[7]) Terenin, A.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.

[8]) Füchtbauer, C.: Phys. ZS. Bd. 21, S. 635. 1920.

[9]) Wood, R. W.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 106, S. 679. 1924; Phil. Mag. Bd. 50, S. 774. 1925.

[10]) Steubing, W.: Phys. ZS. Bd. 10, S. 787. 1909.

	Z		ν	λ Å	Volt ber.	Volt beob.	
Be	4	1^1S					
		$1^1S—2^3P_1$					
		$1^1S—2^1P$					
Mg	12	1^1S	61663,0		7,61	7,75[1])	8,0[2])
		$1^1S—2^3P_1$	21869,5	4571,33	2,70	2,65[1])	2,65[2])
		$1^1S—2^1P$	35050,3	2852,2	4,32	...	4,42[2])
Ca	20	1^1S	49304,8		6,08	6,01[3])	
		$1^1S—2^3P_1$	15210,1	6572,8	1,88	1,90[3])	
		$1^1S—2^1P$	23652,4	4226,7	2,92	2,85[3])	
Sr	38	1^1S	45924,31		5,67		
		$1^1S—2^3P_1$	14502,9	6892,8	1,79		
		$1^1S—2^1P$	21697,66	4607,5	2,68		
Ba	56	1^1S	42029,5		5,19		
		$1^1S—2^3P_1$	12636,6	7911	1,56		
		$1^1S—2^1P$	18060,2	5535,5	2,23		
Zn	30	1^1S	75758,6		9,35	9,5[4])	9,3[2])
		$1^1S—2^3P_1$	32500,7	3076,0	4,02	4,1[4])	4,18[2])
		$1^1S—2^1P$	46743,6	2139,3	5,77		5,65[2])
Cd	48	1^1S	72532,8		8,95	9,0[2])	8,92[5])
		$1^1S—2^3P_1$	30655,2	3261,2	3,78	3,95[2])	3,88[5])
		$1^1S—2^1P$	43691,2	2288,8	5,39	5,35[2])	
Hg	80	1^1S	84181,5		10,39	10,2[2])	10[6]) 10,1[7]) 10,8[8]) 10,3[9]) 10,4[10])
		$1^1S—2^3P_1$	39412,6	2536,5	4,86	4,9[2])	
		$1^1S—2^1P$	54068,7	1849,5	6,67	6,7[2])	

und von Rouse und Giddings[11]) beobachtete Ionisation von Hg-Dampf bei Bestrahlung mit dem Licht der Quecksilberlampe dürfte sich gleichfalls durch stufenweise Anregung und schließ-

[1]) Foote, P. D. u. Mohler, F. L.: Phil. Mag. Bd. 37, S. 33. 1919.

[2]) Mohler, F. L., Foote, P. D. u. Meggers, W. F.: Sci. Pap. Bur. of Stand. Nr. 403. 1920.

[3]) Mohler, F. L., Foote, P. D. u. Stimson, H. F.: Phys. Rev. Bd. 14, S. 534. 1919.

[4]) Tate, J. T. u. Foote, P. D.: Phil. Mag. Bd. 36, S. 64, 1918.

[5]) Tate, J. T. u. Foote, P. D.: Sci. Pap. Bur. of Stand. Nr. 317. 1918.

[6]) Bishop, F. M.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 244, 1917.

[7]) Found, C. G., Phys. Rev. Bd. 16, S. 41, 1920.

[8]) Stead, G. u. Gossling, B. S.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 413. 1920.

[9]) Tate, J. T.: Phys. Rev. Bd. 7, S. 686. 1916; Bd. 10, S. 81. 1917.

[10]) Davis, B. u. Goucher, F. S.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 101. 1917.

[11]) Rouse, G. F. u. Giddings, G. W.: Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 514. 1925.

liche Abtrennung des Leuchtelektrons erklären. Natürlich können auch die durch Elektronenstöße angeregten Atome Absorption höherer Serienglieder veranlassen, wie von verschiedenen Verfassern[1]) experimentell festgestellt wurde.

Die Elektronenstoßuntersuchungen sind bei den Erdalkalien bislang nur auf Mg und Ca angewandt worden. Festgestellt wurden (vgl. Tabelle auf S. 138) die Ionisierungsspannungen $1\,{}^1S$ und die Resonanzpotentiale $1\,{}^1S - 2\,{}^3P_{0,1,2}$; $1\,{}^1S - 2\,{}^1P$. (Die ersteren drei sind wegen der Kleinheit ihrer Differenzen nicht zu trennen.) Entsprechende Messungen sind auch am Zn und Cd gemacht worden, wie aus der Tab. zu ersehen. Das Quecksilber ist Gegenstand sehr vieler Untersuchungen gewesen. Außer einer Reihe von Bestimmungen der Ionisierungs- und Resonanzspannungen liegen die ausführlichen Feststellungen kritischer Potentiale nach der lichtelektrischen Methode von Franck und Einsporn vor. Diese Methode ist früher besprochen worden (S. 85). Die Tab. der S. 140 gibt einige Potentiale, die mit Sicherheit festgestellt werden konnten, und deren Zuordnung zu den angegebenen Übergängen wohl außer Zweifel steht. Einige weitere schwache Knicke könnten auf Übergänge $1\,{}^1S - 3\,{}^3P_1$, $1\,{}^1S - 4\,{}^3P_1$, $1\,{}^1S - 4\,{}^1P$ oder auf Nacheinanderfolge zweier kleinerer Energieverluste zurückgeführt werden. Außerdem ergaben sich einige starke Knicke, deren Deutung unsicher ist. Ein Knick bei 5,76 Volt bedeutet wahrscheinlich Ionisierung vom metastabilen ${}^3P_0$-Zustand aus (theoretisch 5,73 Volt); ein schwacher bei 5,32 Volt hängt vielleicht mit einer zwischen 2313 und 2338 Å. (5,34 und 5,28 Volt) liegenden Absorption zusammen, die von McLennan und Edwards (a. a. O.) aufgefunden ist und zu Molekülbanden zu gehören scheint. Kritische Potentiale bei 7,12 und 7,41 Volt konnten bislang nicht gedeutet werden.

Eldridge[2]) beobachtete unterhalb der Ionisierung Geschwindigkeitsverluste von 4,9; 5,3; 5,9; 6,7 Volt. Der 5,9-Volt-Verlust könnte vielleicht mit einer von Wood und Guthrie[3]) beobachteten, allerdings nicht anderweitig bestätigten Absorption bei 2140 Å. E.

[1]) Z. B. Kurth: Phys. Rev. Bd. 22, S. 202. 1923; Metcalfe, E. P. u. Venkatesachar: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 105, S. 520. 1914.

[2]) Eldridge, J. A.: Phys. Rev. Bd. 20, S. 456. 1922.

[3]) Wood, R. W. u. Gutrhie, D. V.: Astroph. J. Bd. 29, S. 211. 1909.

Beobachtete Voltzahl	Spektroskopische Voltzahl	Serienbezeichnung
4,68	4,66	$1\,^1S - 2\,^3P_0$
4,9	4,86	$1\,^1S - 2\,^3P_1$
5,47	5,43	$1\,^1S - 2\,^3P_2$
6,73	6,67	$1\,^1S - 2\,^1P$
7,73	7,69	$1\,^1S - 2\,^3S$
8,86	8,79	$1\,^1S - 3\,^1P$
	8,81	$1\,^1S - 3\,^3D_{1,2,3}$
10,38	10,39	$1\,^1S$ (Ionisierung)

zusammenhängen. Die drei übrigen Potentiale sind schon oben besprochen worden.

Die Anregung der verschiedenen Quecksilberlinien mit schrittweise gesteigerter Beschleunigungsspannung unterhalb der Ionisierungsgrenze ist von Hertz und Eldridge[1]) spektroskopisch beobachtet worden[2]). Die benutzten Methoden sind schon früher erläutert worden. Die Ergebnisse von Eldridge bestätigen ebenso wie die von Hertz die gemäß der Theorie zu hegenden Erwartungen. Ruark und Chenault[3]) haben bei Cd ähnliche Ergebnisse erzielt.

Die Funkenspektren der Elemente der zweiten Spalte entsprechen denen der vorangehenden Elemente der ersten Spalte. Resonanz- und Ionisierungsspannungen der Ionen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Die spektroskopischen Angaben für die Erdalkalien sind aus Paschen-Götze und Fowler entnommen. Die Angaben für Zn^+ und Cd^+ sind nach v. Salis[4]) gemacht. Turner und Compton[5]) halten auf Grund einer Absorptionsbeobachtung die Linie λ 1942,5 für die eine Resonanzlinie 1^2S—2^2P_1 des Hg^+. Elektrische Messungen der Ionisierungsspannungen von Zn^+, Cd^+ und Hg^+ sind von Smyth[1]) nach der in Kap. 2 § 6

[1]) Hertz, G. u. Eldridge: a. a. O., Fußnote 2, S. 139.

[2]) Eine Arbeit von Pavlov, V. J., Petrograd, Bull. Acad. Sci., 1918, S. 127, 1931 war uns unzugänglich.

[3]) Ruark, A. E. u. Chenault, R. L.: Journ. Opt. Soc. Amer. Bd. 10, S. 653. 1925. Ruark, A. E.: ebenda Bd. 11, S. 199. 1925.

[4]) v. Salis, G.: Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 145. 1925.

[5]) Turner, L. A. u. Compton, K. T.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 238. 613. 1925.

Resonanz- und Ionisierungsspannungen der Ionen der Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems.

	Z		ν	λ	Volt spektroskopisch	Volt elektrisch
Be^+	4	$1\,S$				
		$1\,S - 2\,P_1$				
		$1\,S - 2\,P_2$				
Mg^+	12	$1\,S$	121267	824,6	14,96	
		$1\,S - 2\,P_1$	35669	2802,7	4,40	
		$1\,S - 2\,P_2$	35761	2795,5	4,41	
Ca^+	20	$1\,S$	95740	1044,5	11,81	
		$1\,S - 2\,P_1$	25192	3968,5	3,11	
		$1\,S - 2\,P_2$	25414	3933,7	3,14	
Sr^+	38	$1\,S$	88952	1124,2	10,97	
		$1\,S - 2\,P_1$	23715	4215,5	2,93	
		$1\,S - 2\,P_2$	24517	4077,7	3,03	
Ba^+	56	$1\,S$	80665	1239,7	9,95	
		$1\,S - 2\,P_1$	20262	4934,1	2,50	
		$1\,S - 2\,P_2$	21952	4554,0	2,71	
Zn^+	30	$1\,S$	144890	690,2	17,89	18,2
		$1\,S - 2\,P_1$	48483	2062,6	5,98	
		$1\,S - 2\,P_2$	49354	2026,2	6,09	
Cd^+	48	$1\,S$	136377	733,2	16,84	17,3
		$1\,S - 2\,P_1$	44135	2265,1	5,45	
		$1\,S - 2\,P_2$	46619	2144,4	5,75	
Hg^+	80	$1\,S$				19 ± 2
		$1\,S - 2\,P_1$				
		$1\,S - 2\,P_2$				

geschilderten Methode (e/m-Bestimmung an den Ionisierungsprodukten) ausgeführt.

Foote, Meggers und Mohler[2]) untersuchten spektroskopisch die Entwicklung des Bogen- und des Funkenspektrums bei elektrischer Anregung mit wachsenden Beschleunigungsspannungen. Bei 3,2 Volt zeigte sich die Resonanzlinie $1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$, bei 5,5 Volt auch $1\,{}^1S - 2\,{}^1P$ sowie (schwach) $2\,{}^3P_1 - 3\,{}^3D$, zu denen bei 7 Volt noch einige weitere Linien hinzugekommen sind. Infolge von Raumladungswirkungen treten die meisten Linien des Bogenspektrums erst oberhalb der Ionisierung merklich in Erscheinung.

[1]) Smyth, A. W.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 102, S. 283. 1922.

[2]) Foote, P. D., Meggers, W. F. u. Mohler, F. L.: Phil. Mag. Bd. 42, S. 1002. 1921.

		K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{21}	M_{22}	M_{32}	M_{33}
		$1S$	$2S$	$2P_1$	$2P_2$	$3S$	$3P_1$	$3P_2$	$3D_2$	$3D_3$
Z	$2J =$	2	2	2	4	2	2	4	4	6
5	B	2	2	1						
13	Al	2	2	2	4	2	1			
31	Ga	2	2	2	4	2	2	4	4	6
49	In	2	2	2	4	2	2	4	4	6
81	Tl	2	2	2	4	2	2	4	4	6
21	Sc^{++}	2	2	2	4	2	2	4	1	

Die Verfasser geben eine Tabelle über die bei einigen höheren, oberhalb der Ionisierung liegenden Voltwerten auftretenden Intensitäten im Bogen- und Funkenspektrum.

Ruark und Chenault[1]) haben die Entwicklung des Cd-Spektrums mit varriierter Spannung mit Angabe der Stromdichten untersucht. Die für die Funkenlinien erhaltenen Ergebnisse sind gleichfalls im Einklang mit den aus der Serienordnung von v. Salis zu ziehenden Folgerungen. Auch eine Reihe bislang nicht gedeuteter Linien wurde untersucht. Ruark[2]) erhielt die stärkeren Linien von Mg^+ mit schwacher Stromdichte bei Spannungen, die gleich ihrer Anregungsenergie vom Grundzustand des Mg^+ aus vermehrt um die Ionisierungsspannung des Mg waren; es wurde also je durch einen einzigen Elektronenstoß das eine Valenzelektron fortgerissen und das andere angeregt.

In den Bogenspektren der Elemente der zweiten Spalte treten neben dem oben ausschließlich erörterten Termsystem erster Stufe noch Terme höherer Stufe auf, bei denen *beide* Valenzelektronen angeregt sind. Zu den bekanntesten gehören einige der „gestrichenen" Terme des Ca (Rydberg, Götze); Wentzel[3]) und Russell und Saunders[4]) konnten nachweisen, daß für diese Terme entsprechend einer von Bohr geäußerten Vermutung das nach Fortnahme des einen Elektrons zurückbleibende Ion sich in einem (übrigens metastabilen) D-Zustand des Ca^+ befindet.

[1]) A. a. O., Fußnote 3, S. 140.

[2]) A. a. O.

[3]) Wentzel, G.: Phys. ZS. Bd. 24, S. 106. 1923; Bd. 25, S. 182. 1924.

[4]) Russell, H. N. u. Saunders, F. A.: Astroph. J. Bd. 61, S. 38. 1925.

$1s^{11}\ldots$ $4S$	$4P_1$	$4P_2$	$4D_2$	$4D_3$	$4F_3$	$4F_4$	$5S$	$5P_1$	$5P_2$	$5D_2$	$5D_3$	$5F_3$	$5F_4$	$5G_4$	$5G_5$	$6S$	$6P_1$	$6P_2\ldots$
2	4	4	6	6	8		2	2	4	4	6	6	8	8	10	2	2	4
1																		
2	4	4	6				2	1										
2	4	4	6	6	8		2	2	4	4	6					2	1	

§ 6. Dritte Spalte des periodischen Systems.

Denken wir bei den Elementen Be, Mg und Zn, Cd, Hg die Kernladung noch einmal um 1 erhöht und ein neues Elektron ohne Änderung in der Anordnung der übrigen angelagert, so erhalten wir die Elemente der Borgruppe:

B ($Z = 5$), Al (13), Ga (31), Jn (49), Tl (81).

Die Elektronenanordnung der Grundzustände sieht folgendermaßen aus (siehe obenstehende Tabelle).

Die übrigen Elemente der dritten Spalte dagegen besitzen eine abweichende Elektronenanordnung und die Grundzustände ihrer Ionen haben keine Ähnlichkeit mit den Grundzuständen der vorangehenden Atome. Als Beispiel ist das doppelt positive Sc^{++} in die obige Tab. eingetragen. Das neunzehnte Elektron, welches beim K-Atom in der Schale $4\,S$ gebunden wurde (vgl. Tab. S. 130 u. 131), wird hier statt dessen in $3\,D_2$ angelagert.

In den Spektren der Bor-Gruppe herrschen diejenigen Linien vor, bei deren Emission das einzelne, durch die 1 gekennzeichnete Elektron die Rolle des Leuchtelektrons spielt, während die übrigen Elektronen unangeregt bleiben. Da dieser Atomrest abgeschlossene Schalen besitzt, müssen die fraglichen Spektren *Dublettspektren* sein, wie es empirisch in der Tat der Fall ist. Endlich gibt die obige Tab. auch Rechenschaft von der Tatsache, daß die Grundterme in der Borgruppe sämtlich $^2P_1$-Terme sind. Der nächsthöhere Term ist der zugehörige $^2P_2$-Term; für Al z. B. sind die Elektronenanordnungen der beiden Terme:

		K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	M_{11}	M_{21}	M_{22}
Al $Z = 13$	$^2P_1$	2	2	2	4	2	1	—
	$^2P_2$	2	2	2	4	2	—	1

Der tiefe $^2P_2$-Zustand ist *metastabil*. Die stärksten Linien in den Spektren entstehen durch Übergänge von den Anfangsgliedern in der Reihe der S- und D-Terme zu den beiden tiefsten P-Termen. Werden die Hauptquantenzahlen wie bei PASCHEN-GÖTZE gewählt, so heißen die Linien

$$2\,P_1 - 2\,S,\ 2\,P_2 - 2\,S$$

und

$$2\,P_1 - 3\,D_2,\ 3\,P_2 - 3\,D_2,\ 2\,P_2 - 3\,D_3.$$

Für B scheinen übrigens nur zwei Dubletts, λ 2497,73; 2496,78 und λ 2089,49; 2088,84, sicher bekannt zu sein, die wahrscheinlich als $2\,P_{1.2} - 2\,S$ und $2\,P_{1,2} - 3\,D$ anzusehen sind, wie in der Tab. eingetragen. Bei Tl erscheint das Dublett $2\,P_{1,2} - 2\,S$ z. B. in der Bunsenflamme[1]). GROTRIAN[2]) konnte bei Ga, In und Tl von jeder der von $2\,P_1$ und $2\,P_2$ ausgehenden Absorptionsserien eine Anzahl von Gliedern erhalten. Die Absorption von $2\,P_2$ aus wird natürlich erst bei höherer Temperatur merklich, wenn sich ein hinreichender Bruchteil der Atome in diesem energetisch höheren Zustand befindet. Übrigens arten auch in diesen Spektren die Absorptionslinien bei größerem Dampfdruck in Banden aus. Beobachtungen über die Fluorenszenz von Tl und In sind von TERENIN[3]) und POWER[4]) gemacht. Auf die Untersuchungen über sensibilisierte Fluoreszenz des Tl und In kommen wir später zurück. Vom Grunddublett ausgehende Absorptionen des Al sind von L. u. E. BLOCH[5]), QUARRIE[6]) und FRAYNE und SMITH[7]) festgestellt.

[1]) Vgl. MCLENNAN, J. C. u. THOMSON, A.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 92, S. 584. 1916.

[2]) GROTRIAN, W.: ZS. f. Phys. Bd. 12, S. 218. 1922; Bd. 18, S. 169. 1923. Vgl. auch CAROLL, J. A.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 103, S. 334. 1923. NARAYAN, A. L., GUNNAIYA, D. u. RAO, K. R.: ebenda A Bd. 106, S. 596. 1924. RAO, K. R.: ebenda A Bd. 107, S. 762. 1925. FRAYNE, J. G. u. SMITH, A. W.: Phys. Rev. Bd. 27, S. 23. 1926.

[3]) TERENIN, A.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.

[4]) POWER, A. D.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 761. 1925.

[5]) BLOCH, L. u. E.: Journ. de Phys. et le Rad. Bd. (6) 3, S. 309. 1922.

[6]) QUARRIE, W. C.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 819. 1925.

[7]) A. a. O. Anmerkung [2]).

Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Elemente der Bor-Gruppe.

	Z		ν	λ	Volt	
					Spektroskopisch	Elektrisch
B	5	$2P_1 - 2S$	40040	2497	4,94	
		$2P_1 - 3D$	47858	2089	5,90	
		$2P_1 - 2P_2$	15		0,001	
Al	13	$2P_1 - 2S$	25347	3944	3,13	
		$2P_1 - 3D_2$	32434	3082	4,01	
		$2P_1$	48280		5,96	
		$2P_2$	48167		5,95	
		$2P_1 - 2P_2$	112		0,01	
Ga	31	$2P_1 - 2S$	24787	4033	3,06	
		$2P_1 - 3D_2$	34780	2874	4,29	
		$2P_1$	48378		5,97	
		$2P_2$	47552		5,87	
		$2P_1 - 2P_2$	826		0,10	
In	49	$2P_1 - 2S$	24372	4102	3,01	
		$2P_1 - 3D_2$	32891	3039	4,06	
		$2P_1$	46667		5,76	
		$2P_2$	44455		5,49	
		$2P_1 - 2P_2$	2213		0,27	
Tl	81	$2P_1 - 2S$	26477	3776	3,27	
		$2P_1 - 3D_2$	36177	2768	4,47	
		$2P_1$	49263		6,08	6,04
		$2P_2$	41470		5,12	
		$2P_1 - 2P_2$	7792		0,96	0,9

Elektrische Messungen kritischer Potentiale sind bislang nur für Tl ausgeführt. Nach einer älteren Untersuchung von Foote und Mohler[1]) haben Mohler und Ruark[2]) genauere Werte bestimmt, die in der folgenden Tabelle angegeben sind. Auch spektroskopische Beobachtungen wurden von ihnen angestellt. Sie schließen, daß bei etwa 12 Volt ein weiteres kritisches Potential liege, welches mit der Anregung eines zweiten Bogenspektrums zusammenhängt; dieses zweite Bogenspektrum sollte entstehen,

[1]) Foote, P. D. u. Mohler, F. L.: Phil. Mag. Bd. 37, S. 33. 1919. Vgl. dazu ferner Mohler, F. L., Foote, P. D. u. Ruarte, A. E.: Science Bd. 57, S. 455, 1923.

[2]) Mohler, F. L. u. Ruark, E. E.: J. Opt. Soc. Amer. Bd. 7, S. 819. 1923; Phys. Rev. Bd. 21, S. 718. 1923.

indem auch eines von den in S-Bahnen gebundenen Valenzelektronen des Tl angeregt wird[1]).

§ 7. Ionen mit ein bis drei Valenzelektronen.

Spektren von ähnlicher Einfachheit, wie diejenigen der Atome in den ersten zwei Spalten des periodischen Systems oder in der Borgruppe finden wir sonst nur noch bei Ionen, die in ihrer Elektronenanordnung einem der bezeichneten Atome gleichen. Die Funkenspektren der zweiten Spalte des periodischen Systems wurden schon oben (§ 5) besprochen. Hier sollen einige spektroskopische Daten zusammengestellt werden, die sich auf sonstige Ionen mit ein bis drei Valenzelektronen beziehen; man verdankt sie in erster Linie den bedeutsamen Untersuchungen von Paschen, A. Fowler und Bowen und Millikan. Paschen hat das erste und zweite Funkenspektrum des Aluminiums, A. Fowler die Spektren des Siliziums vom neutralen Atom bis zum dreifach positiven Ion untersucht. Bowen und Millikan haben z. T. noch

Kritische Potentiale alkaliähnlicher Ionen (ohne die Erdalkaliionen).

		ν	Volt	Literatur[2])
B III	$1\,S$	305938 ± 5	37,75	(1)
	$1\,S - 2\,P_1$	48359	5,97	
	$1\,S - 2\,P_2$	48393	5,97	
Al III	$1\,S$	229454	28,32	(2)
	$1\,S - 2\,P_1$	53680	6,62	
	$1\,S - 2\,P_2$	53918	6,65	
Si IV	$1\,S$	364117	44,93	(3)
	$1\,S - 2\,P_1$	71280	8,80	
	$1\,S - 2\,P_2$	71740	8,85	
P V	$1\,S$	524491	64,72	(1)
	$1\,S - 2\,P_1$	88649	10,94	
	$1\,S - 2\,P_2$	89444	11,04	
S VI	$1\,S$	710264	87,66	(1)
	$1\,S - 2\,P_1$	105866	13,06	
	$1\,S - 2\,P_2$	107133	13,22	
Cl VII	$1\,S - 2\,P_1$	123001	15,18	(1)
	$1\,S - 2\,P_2$	124891	15,41	

[1]) Weitere Literatur:
Wood, R. W. u. Guthrie, D. V.: Astroph. J. Bd. 29, S. 211. 1909.
McLennan, J. C.: Proc. Roy. Soc. London, A Bd. 92, S. 574. 1916.

[2]) Vgl. die Fußnoten S. 148.

Kritische Potentiale erdalkaliähnlicher Ionen.

		ν	Volt	
B II	$1\,{}^1S$	194326	23,97	
	$1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$	28963	3,58	(1)
	$1\,{}^1S - 2\,{}^1P$	73396	9,06	
Al II	$1\,{}^1S$	147107	18,15	
	$1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$	32701	4,03	(2), (4)
	$1\,{}^1S - 2\,{}^1P$	59845	7,39	
C III	$1\,{}^1S$	375463	46,33	
	$1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$	43524	5,37	(1)
	$1\,{}^1S - 2\,{}^1P$	102352	12,63	
Si III	$1\,{}^1S$	256472	31,65	
	$1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$	39330	4,85	(3)
	$1\,{}^1S - 2\,{}^1P$	82357	10,16	
P IV	$1\,{}^1S - 2\,{}^1P$	105190	12,98	(1)
S V	$1\,{}^1S - 2\,{}^1P$	127144	15,68	
Cl VI	$1\,{}^1S - 2\,{}^1P$	143949	17,76	

Kritische Potentiale von Ionen mit drei Valenzelektronen.

		ν	Volt	
C II	$2\,P_1$	196670	24,28	
	$2\,P_2$	196612	24,27	
	$2\,P_1 - 2\,P_2$	58	0,01	(3)
	$2\,P_1 - 2\,S$	116549	14,38	
	$2\,P_1 - 2\,D_2$	145562	17,97	
Si II	$2\,P_1$	131818	16,26	
	$2\,P_2$	131531	16,23	
	$2\,P_1 - 2\,P_2$	287	0,03	(3)
	$2\,P_1 - 2\,S$	65495	8,08	
	$2\,P_1 - 2\,D_2$	79335	9,79	
P III	$2\,P_1$	243332	30,02	
	$2\,P_2$	242772	29,96	
	$2\,P_1 - 2\,P_2$	560	0,06	(1)
	$2\,P_1 - 2\,S$	117834	14,54	
	$2\,P_1 - 2\,D_2$	116871	14,43	
S IV	$2\,P_1$	381541	47,08	
	$2\,P_2$	380591	46,96	
	$2\,P_1 - 2\,P_2$	950	0,12	(1)
	$2\,P_1 - 2\,S$	181432	22,38	
	$2\,P_1 - 2\,D_2$	152128	18,77	
Cl V	$2\,P_1 - 2\,D_2$	185846	22,93	(1)

höhere im äußersten Ultraviolett liegende Funkenspektren mit den bekannten, von MILLIKAN und Mitarbeitern ausgearbeiteten Methoden erzeugen und sodann analysieren können. Die Deutung

der gefundenen Spektren gewannen sie, indem sie alle verfügbaren theoretischen Gesetzmäßigkeiten über Absolutwerte und Differenzen der Terme in Abhängigkeit von Kernladungszahlen usw. zur Prüfung schon gedeuteter und zur Auffindung noch unbekannter Terme und Linien heranzogen. Das theoretisch wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen liegt in der Feststellung, daß die früher in den Röntgenspektren aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten der „Abschirmungs-" und der „relativistischen" Dubletts in dem ganzen von ihnen untersuchten Gebiete Gültigkeit besitzen. Die Tabelle der S. 146 gibt Grundterme (Ionisierungsspannungen) und Resonanzlinien alkaliähnlicher Ionen nach Bowen und Millikan[1]), Paschen[2]) und Fowler[3]). In der nächsten Tabelle (S. 147) sind kritische Potentiale erdalkaliähnlicher Ionen zusammengestellt. Für das erste Funkenspektrum des Al hat Paschen das Triplettsystem festgelegt. Russell[4]) hat dann auch das Singulettsystem zu bestimmen versucht. Die Angaben der Tabelle stützen sich auf seine Ergebnisse. Fowler hat beim doppelt ionisierten Si^{++} gleichfalls das Triplettsystem zuverlässig festgelegt; die Singuletterme, auf die sich die Angaben der Tabelle beziehen, sind nicht so sicher, aber doch sehr wahrscheinlich richtig. Für P IV und S V haben Bowen und Millikan die wichtigsten Terme des Triplettsystems bestimmt; die von P IV sind z. T. unabhängig auch von M. O. Saltmarsh[5]) gefunden. Bowen und Millikan haben ferner die Resonanzlinien $1\ ^1S - 2\ ^1P$ für P IV, S V, Cl VI angegeben.

Die ersten Funkenspektren von C und Si sind von Fowler geordnet worden, die Spektren P III und S IV von Bowen und Millikan, die auch für Cl V einige Feststellungen gemacht haben

[1]) Bowen, J. S. u. Millikan, R. A.: Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 10, S. 199. 1924; Phys. Rev. Bd. 24, S. 209, 223. 1924; Bd. 25, S. 295, 591, 600. 1925; Bd. 26, S. 150, 282. 1925.

[2]) Paschen, F.: Ann. d. Physik Bd. 71, S. 142, 537. 1923. Vgl. auch Lyman, T.: Nature Bd. 114, S. 641. 1924.

[3]) Fowler, A.: Proc. of the roy soc. of London, Ser. A Bd. 103, S. 413. 1923. Ser. A Bd. 105, S. 299. 1924. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., Ser. A Bd. 225, S. 1. 1925. Vgl. auch Sawyer, R. A. u. Paton, R. F.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 108. 1924. Lang, R. J. u. Smith, S.: Nature Bd. 116, S. 244. 1925. Saha, M.: Nature Bd. 116, S. 644. 1925.

[4]) Russell, H. N.: Nature Bd. 113, S. 163. 1924.

[5]) Saltmarsh, M. O.: Proc. of the Roy. Soc. of London Bd. 108, S. 332. 1925.

(vgl. die dritte Tabelle). Eine unabhängige Untersuchung von P III durch M. O. Saltmarsh) hat einen Teil der Ergebnisse von Bowen und Millikan bestätigt und erweitert.

§ 8. Kohlenstoffgruppe.

Der Grundzustand des Kohlenstoffatoms besitzt die Elektronenanordnung

	K	L_{11} L_{21} L_{22}
C ($Z = 6$)	2	2 2

Als tiefste Terme sind diejenigen zu erwarten, bei denen die Schalen K und L_{11} abgeschlossen bleiben, während die zwei noch übrigen Elektronen irgendwie in den Schalen L_{21}, L_{22} untergebracht sind. Nach den von Pauli entwickelten Prinzipien, die oben kurz dargestellt wurden, sind fünf solche Terme möglich, deren innere Quantenzahlen (in Sommerfeldscher Normierung) die Werte

$$j = 0, 1, 2, 0, 2$$

besitzen. Nach den Goudsmit-Heisenbergschen Regeln sind diese Terme, wie Hund[1]) ausführt, mit

$$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1S, ^1D,$$

zu bezeichnen. Der Grundterm ist $^3P_0$; daß seine innere Quantenzahl gleich Null ist, ersieht man sofort aus der oben angegebenen Elektronenanordnung, bei der die Schalen K, L_{11}, L_{21} alle drei *abgeschlossen* sind. Allgemein sind die Grundzustände der Atome der Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) aus denen der Borgruppe zu bilden, indem man (abgesehen von der Erhöhung der Kernladung) zu dem einzelnen Leuchtelektron (vgl. Tab. S. 142 bis 143) noch ein Elektron hinzufügt, so daß die betreffende Schale abgeschlossen wird. Für die fünf tiefsten Spektralterme aller dieser Elemente gilt ganz entsprechendes, wie für C ausgeführt wurde.

Die Erfahrungen bestätigen diese Voraussagen der Theorie. Nach Gerlach und Cilliers[2]) sind die Grundzustände von Sn und Pb in der Tat unmagnetisch. In der folgenden Tabelle sind jeweils

[1]) Hund, F., ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345, 1925; Bd. 34, S. 296, 1925.

[2]) Gerlach, W. u. Cilliers, A. C.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 106. 1924. Gerlach, W.: Ann. d. Physik Bd. 76, S. 163. 1925.

die fünf tiefsten Terme von Si, Sn, Pb zusammengestellt; die Angaben stützen sich auf Untersuchungen von McLennan und Mitarbeitern[1]), Thorsen[2]), Grotrian[3]), Sponer[4]), Hund[5]), Zumstein[6]) und Grotrian[7]). Rechts von den Namen der in der Tabelle genannten Verfasser sind die von ihnen gebrauchten Termbezeichnungen angegeben. Am sichersten sind die Terme von Pb, dessen Spektrum jetzt zum großen Teil gut bekannt ist, wenn auch andererseits noch viele Linien ungedeutet sind. Für Sn sind nur die Differenzen der fünf tiefen Terme anzugeben; vielleicht sind auch bei Si nur diese Differenzen einigermaßen sicher.

		$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	^1D	^1S
Si	ν	64275	64198	64051	57975	48880
McLennan u. Shaver		V_5	V_4	V_3	V_2	V_1
Sn	$\Delta\nu$		1692	1735	5186	8549
Sponer		p_0	p_1	p_2	P_2	P_0
Pb	ν	59821	52004	49173	38365	30355
Sponer		p_0	p_1	p_2	P_2	P_0
Thorsen u. Grotrian		p_4	p_3	p_2	p_1	

Bei den höher angeregten Termen des C wird das eine der beiden äußersten Elektronen größere Hauptquantenzahlen be-

[1]) McLennan, J. C., Young, J. F. T., McLay, A. B.: Trans. Roy. Soc. Can. Bd. 18, (1), S. 77. 1924; Bd. 18, S. 57. 1924. McLennan, J. C. u. Shaver, W. W.: Trans. Roy. Soc. Can. Bd. 18, S. 1. 1924. Vgl. ferner Fowler, A.: Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A Bd. 225, S. 1. 1925. Quarrie, W. C.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 819. 1925. Absorptionen des Si untersucht von Gerlach, W.: Festschr. z. Jahrhundertf. Phys. Verein Frankfurt. 1924, S. 45.

[2]) Thorsen, V.: Naturwissensch. Bd. 11, S. 78. 1923; Bd. 12, S. 705. 1924.

[3]) Grotrian, W.: Naturwissensch. Bd. 11, S. 255. 1923. Z. f. Phys. Bd. 18, S. 169. 1923.

[4]) Sponer, H.: ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 19. 1925.

[5]) Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925.

[6]) Zumstein, R. V.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 189. 1925. (Vgl. auch McLennan, J. C. u. Zumstein, R. V.: Trans. Roy. Soc. Can., Sec. III, S. 9. 1920.)

[7]) Gieseler, H. u. Grotrian, W.: Zs. f. Phys. Bd. 34, S. 374. 1925.

sitzen, während das andere in den Schalen L_{21}, L_{22} verbleibt. Gehen wir zu immer höher angeregten Zuständen und schließlich zur Ionisierung über, so kann dieses zweite Elektron entweder in L_{21} oder in L_{22} zurückbleiben; es muß also zwei verschiedene Seriengrenzen für die Terme des C-Spektrums geben. Entsprechendes gilt allgemein für die Spektren der C-Gruppe. Die Differenzen der Seriengrenzen sind jeweils gleich den Differenzen zwischen den Termen $^2P_1$ und $^2P_2$ des zugehörigen Funkenspektrums. Nach der dritten Tabelle aus § 7 erhalten wir für diese Differenz bei C den Wert 58 cm^{-1} und bei Si den Wert 287 cm^{-1} (gleich 0,035 Volt). Auf welche der beiden Seriengrenzen sich die in der Tabelle S. 150 angegebenen Absolutwerte der Terme von Si und Pb beziehen, ist noch unentschieden.

Bei hinreichend tiefer Temperatur zeigen nur die vom Grundzustand ausgehenden Bleilinien Absorption; bei höherer Erhitzung werden auch die von den — offenbar metastabilen — Zuständen $^3P_1$, $^3P_2$ ausgehenden Linien im Bleidampf absorbiert[1])[2])[3]). Terenin[4]) beobachtete die Fluoreszenz von Pb-Dampf, der Licht der Linie λ 2833 absorbierte. Diese Absorption geht vom Grundzustand aus; Endzustand der Absorption ist ein von Thorsen mit $2s$ bezeichneter Term, der nach Sponer $j = 1$ besitzt. Reemittiert werden bei dieser Beleuchtung drei Linien, nämlich außer der absorbierten auch λ 3640 und λ 4058. Sie entsprechen den Übergängen von $2s$ nach den tiefen Termen $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$. Versuche über die sensibilisierte Fluoreszenz (Stöße zweiter Art) von Pb-Dampf sind von Kopfermann[5]) angestellt. Auch diese bestätigen im wesentlichen die Thorsen-Grotrianssche Festlegung der tieferen (mit den drei tiefsten ^3P-Termen kombinierenden) Terme, wenngleich einige Einzelheiten noch unklar bleiben.

Bei Sn zeigt nach Narayan und Rao[3]) die (serienmäßig ungedeutete) Linie λ 2706,6 schwache Selbstumkehr.

Durch elektrische Bestimmungen kritischer Potentiale würde vielleicht die Ordnung des Pb-Spektrums wesentlich zu fördern

[1]) Grotrian, W.: a. a. O.
[2]) Zumstein, R. V.: a. a. O.
[3]) Narayan, A. L. u. Rao, K. R.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 645. 1925.
[4]) Terenin, A.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 26. 1925.
[5]) Kopfermann, H.: ZS. f. Phys. Bd. 21, S. 316. 1924.

sein; insbesondere dürfte sich eine Feststellung der zwei verschiedenen Seriengrenzen durch Messungen der zugehörigen Ionisierungsspannungen erreichen lassen. Bislang liegt nur eine einzige, zudem ältere Messung vor. Mohler, Foote und Stimson[1]) haben eine Anregungsspannung von 1,26 und eine Ionisierungsspannung von 7,93 Volt bestimmt. Was das erstere Potential betrifft, so scheint eine genauere Betrachtung der von den Verfassern mitgeteilten Kurven zu zeigen, daß es sich hier um zwei etwas verschiedene Spannungen handelt, die den Übergängen vom Grundzustand $^3P_0$ zu den metastabilen Termen $^3P_1$, $^3P_2$ entsprechen müssen. Die gemessene Ionisierungsspannung scheint diejenige Ionisierungsspannung des Atoms zu sein, auf welche die in der Tabelle S. 150 angegebenen Terme bezogen sind. Weitere Untersuchungen scheinen wünschenswert.

§ 9. Atome der Stickstoffgruppe.

Unsere Kenntnisse von den Spektren der Atome der Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi) sind gering. Die Funkenspektren müssen den Bogenspektren der C-Gruppe gleichen; Fowler[2]) hat kürzlich eine Analyse des N^+-Spektrums durchgeführt. Kiess[3]) hat im Bogenspektrum des N Dublett- und Quartetterme festgestellt, die von Hund[4]) theoretisch diskutiert sind; die Grundterme scheinen im Bogen- wie im Funkenspektrum noch unbekannt zu sein. Sur[5]) sucht im Bogenspektrum des P, das von M. O. Saltmarsh[6]) untersucht wurde, eine Termserie zu bestimmen. Bei Sb haben Ruark, Mohler, Foote und Chenault[7]) einige Terme festzulegen versucht. Nach Sponer[8]) werden dadurch fünf Grundterme mit den inneren Quantenzahlen $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}$ wahrscheinlich gemacht, wie sie theoretisch nach Pauli zu erwarten sind.

[1]) Mohler, F. L., Foote, P. D. u. Stimson, H. F.: Phys. Rev. Bd. 14, S. 534. 1919. Phil. Mag. Bd. 40, S. 73. 1920.

[2]) Fowler, A.: Proc. Roy. Soc. London Bd. 107, S. 31. 1925.

[3]) Kiess, C. C.: Journ. Opt. Soc. Bd. 11, S. 1. 1925.

[4]) Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 296, 1925.

[5]) Sur, N. K.: Nature Bd. 116, S. 542. 1925.

[6]) Saltmarsh, M. O.: Phil. Mag. Bd. 47, S. 874. 1924.

[7]) Ruark, A. E., Mohler, F. L., Foote, P. D., Chenault, R. L.: Scient. Pup. Bur. of Stand. Bd. 19, S. 463. 1924.

[8]) Mitgeteilt bei Hund, a. a. O. Fußnote 5, S. 150.

Zwei Absorptionslinien des Sb sind von Narayan und Rao[1]) angegeben. Grotrian hat bei Bi Absorption der Linie λ 3067 festgestellt; Ruark, Mohler, Foote und Chenault, sowie Narayan und Rao haben außerdem λ 2277 und einige weitere Linien in Absorption erhalten. Nach Terenin wird das Licht der Linie λ 3067 vom Bi-Dampf stark reemittiert; vom gleichen Anregungszustande aus scheint λ 4723 schwach emittiert zu werden. Auch λ 2277 zeigt schwache Reemission. Kopfermann hat in sensibilisierter Fluorescenz gleichfalls λ 3067 und λ 4723 erhalten; er hat ferner versucht, einige Terme im Bi-Spektrum zu bestimmen. Eine größere Anzahl von Termen sind von Ruark, Mohler, Foote und Chenault angegeben; einige davon stimmen mit den Termen von Kopfermann annähernd überein. Auch für As haben sie Terme festzulegen versucht.

Elektrische Messungen. Nach älteren Bestimmungen kritischer Potentiale durch Foote, Rognley und Mohler[2]) haben Ruark, Mohler, Foote und Chenault[3]) folgende Potentiale angegeben:

	Anregungen	Ionisierung
As	4,69 $\pm$ 0,1	11,54 $\pm$ 0,5
Sb	1,7 $\pm$ 0,5 5,7 $\pm$ 0,5	8,5 $\pm$ 1,0
Bi	1,9 $\pm$ 0,1 3,9 5,7	8,0 $\pm$ 0,5

Auch durch spektroskopische Beobachtungen bei variierter elektrischer und thermischer Anregung wurden diese Potentiale zu prüfen und mit den spektroskopischen Termen in Verbindung zu bringen gesucht. Die Anregungsspannungen entsprechen wahrscheinlich je einer Gruppe energetisch benachbarter Terme. Übrigens sind theoretisch auch bei den Elementen der N-Gruppe jeweils mehrere Ionisierungsspannungen zu erwarten, die bei den schwereren durch Elektronenstoßversuche

[1]) Wegen der Literatur zu diesem Absatz vgl. die Fußnoten S. 151, 152.

[2]) Foote, P. D., Rognley, O. u. Mohler, F. L.: Phys. Rev. Bd. 13. S. 59. 1919.

[3]) A. a. O.

sehr wohl unterscheidbar sein sollten. Eine erneute Untersuchung mit den inzwischen noch verbesserten Methoden dürfte lohnend sein.

Duffendack und Huthsteiner[1]) haben für atomaren Phosphor eine Ionisierungsspannung von 10,3 Volt bestimmt. Eine ältere Untersuchung von Mohler und Foote[2]) ergab 13,3 ± 0,5 Volt, allerdings mit der großen Korrektion von 2,7 Volt für die gemessenen Spannungen (Kontaktpotential); ohne diese Korrektion würde ihr Ergebnis mit dem von Duffendack und Huthsteiner nahezu übereinstimmen. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, daß diese Übereinstimmung nur zufällig ist; Mohler und Foote nehmen an, (der Versuchstemperatur nach), daß ihr Potential nicht dem Atom, sondern einem Molekül (wahrscheinlich P_4) zugehöre. Dasselbe nehmen sie an für eine von ihnen zu 5,8 ± 0,1 Volt bestimmte Anregungsspannung. Auf die kritischen Potentiale des Stickstoffs gehen wir erst bei der Besprechung der Moleküle ein.

§ 10. Atome der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te, Po).

Für die tiefsten Zustände des C-Atoms waren zwei Elektronen auf die Schalen L_{21}, L_{22} zu verteilen. Bei den tiefsten Zuständen des O-Atoms sind statt dessen $4 = 6 - 2$ Elektronen zu verteilen, also gerade *zwei weniger*, als zur *Ausfüllung* dieser beiden Schalen L_{21}, L_{22} nötig wären. Nach einer von Pauli aus seinem Formalismus abgeleiteten Reziprozitätsregel ergeben sich dabei ebensoviele Terme mit ebensolchen j-Werten, wie früher beim C-Atom, also wieder fünf Terme mit $j = 0, 0, 1, 2, 2$. Drei von ihnen sind empirisch bekannt; sie wurden von Hopfield[3]) durch eine Untersuchung des äußersten ultravioletten Sauerstoffspektrums gefunden und als P-Terme erkannt. Nach Laporte[4]) sind es *Tripletterme* mit $j = 0, 1, 2$. Während jedoch in der C-Gruppe der Term $^3P_0$ der tiefste ist, liegt hier $^3P_2$ zu unterst; das Grundtriplett ist *verkehrt*, eine Tatsache, die übrigens theoretisch zu

[1]) Duffendack, O. S. u. Huthsteiner, H.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 501, 1925.

[2]) Mohler, F. L. u. Foote, P. D.: Bur. of Stand. 1920, Nr. 400, S. 669.

[3]) Hopfield, J. J.: Phys. Rev. Bd. 21, S. 710. 1923; Bd. 22, S. 523. 1923; Bd. 26, S. 282. 1925; Astroph. J. Bd. 59, S. 114. 1924; Nature Bd. 112, S. 437. 1923.

[4]) Laporte, O.: Naturwissensch. Bd. 12, S. 598. 1924.

folgern ist aus dem Umstand daß die Schalen L_{21}, L_{22} eben nicht mit 2, sondern mit 6—2 Elektronen besetzt sind. Ähnliche Feststellungen wurden von HOPFIELD auch im Spektrum des S gemacht. Die folgende Tabelle stellt die auf die Grundterme und kleinsten Anregungsspannungen von Sauerstoff und Schwefelatomen bezüglichen Ergebnisse zusammen.

		λ	ν	Volt
O	$^3P_2$		109833	13,56
	$^3P_1$		109674	13,54
	$^3P_0$		109607	13,53
	$^3P_2 - 1\,^3S$	1302,25	76788	9,48
	$^3P_2 - 1\,^5S$	1355,73	73760	9,11
S	$^3P_2$		83554	10,31
	$^3P_1$		83156	10,26
	$^3P_0$		82982	10,24
	$^3P_2 - 1\,^3S$	1807,42	55328	6,83
	$^3P_2 - 1\,^5S$	1900,47	52618	6,50

§ 11. Halogene.

Versuche, Termbeziehungen in den Bogenspektren der Halogene aufzufinden, scheinen bislang nicht gemacht zu sein[1]). Im Cl^+-Spektrum sind von PASCHEN[2]) und HOPFIELD[3]) einige Multipletts aufgefunden. HOPFIELD gibt nach einer vorläufigen Rechnung die Ionisierungsspannnung des Cl^+ zu 18,32 Volt an.

Der Grundterm jedes Halogenspektrums muß ein (verkehrtes) P-Dublett sein; die Elektronenanordnungen z. B. für Fluor sind

	K	L_{11}	L_{21}	L_{22}	
F ($Z = 9$)	2	2	2	3	$^2P_2$ — Term
	2	2	1	4	$^2P_1$ — Term

Man kann eine (allerdings sehr rohe) theoretische Abschätzung der Frequenzdifferenz dieses Grunddubletts der Halogene derart durchführen, daß man aus der bekannten Differenz des entsprechenden Grunddubletts beim Neonion (vgl. § 11) die Dif-

[1]) Vergleiche jedoch die im Kapitel über Moleküle bei der Korrektur beigefügte Bemerkung über eine neue Arbeit von TURNER.

[2]) PASCHEN, F.: Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 538. 1925.

[3]) HOPFIELD, J. J.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 766. 1924; Bd. 26, S. 283. 1925.

ferenz $\Delta\nu$ des Fluor durch Division mit 4 schätzt und sodann die der übrigen Halogene proportional den Quadraten der Kernladungen berechnet. Man erhält

$$\begin{aligned} & & \Delta\nu\,\mathrm{Ne}^{+} &= 0{,}1\ \mathrm{V} \\ Z = 9; & & \Delta\nu\,\mathrm{F} &= 0{,}025\ \mathrm{V} \\ 17; & & \Delta\nu\,\mathrm{Cl} &= \left(\frac{17}{9}\right)^2 \cdot 0{,}025 = 0{,}1\ \mathrm{V} \\ 35; & & \Delta\nu\,\mathrm{Br} &= \left(\frac{35}{9}\right)^2 \cdot 0{,}025 = 0{,}4\ \mathrm{V} \\ 53; & & \Delta\nu\,\mathrm{J} &= \left(\frac{53}{9}\right)^2 \cdot 0{,}025 = 0{,}9\ \mathrm{V}. \end{aligned}$$

Diese Berechnungsweise entspricht einigermaßen den bekannten Gesetzmäßigkeiten der Frequenzdifferenzen optischer Dubletts[1]).

Smyth u. Compton[2]) haben in Joddampf drei Ionisierungsspannungen gefunden, die sie zu 6,8; 8,0; 9,4 Volt bestimmten. Die unterste wurde nur dann gefunden, wenn der Joddampf unter dem Einfluß der Strahlung der Quecksilberlampe zu starker Fluoreszenz angeregt wurde. Die zweite Stufe war in ihrer Stärke proportional dem Dissoziationsgrad des Jods, so daß sie als Ionisierungsspannung des Jodatoms bezeichnet wird, während die dritte dem Molekül zugeschrieben wird. Smyth und Compton bringen das Auftreten der niedrigsten Ionisierungsspannung damit in Zusammenhang, daß das durch die grüne Quecksilberlinie angeregte Jodmolekül eine kleinere Ionisierungsspannung habe als das normale Jodmolekül. Es ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß bei der kurzen Lebensdauer des so angeregten Moleküls eine so große Anzahl angeregter Moleküle gleichzeitig vorhanden ist, daß ihre Ionisierungsstufe in den Kurven sich bemerkbar macht. Im Zusammenhang mit inzwischen anderweitig gemachten Feststellungen über die Jodfluoreszenz ist folgende Deutung der kleinsten Ionisierungsspannung wahrscheinlicher[3]): Für das Erscheinen des 6,8-Volt-Knickes wird nicht die grüne (λ 5461), sondern die blaue (λ 4358) Quecksilberlinie verantwortlich sein; bei Ab-

[1]) Vgl. Landé, A.: ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 46, 1924; vgl. ferner Franck, J.: Proc. Far. Soc. Nr. 63. Bd. 21 (3) 1925; Franck, J.: ZS. f. Phys. Chem. Bd. 120, S. 144. 1926.

[2]) Smyth, H. D. u. Compton, K. T.: Phys. Rev. Bd. 16, S. 501. 1920.

[3]) Vgl. Dymond, E. G.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925.

sorption dieser Linie durch J_2-Moleküle ergibt sich sehr wahrscheinlich eine Dissoziation der Moleküle in je ein im $^2P_2$- und ein im metastabilen $^2P_1$-Zustand befindliches Atom (vgl. die Besprechung der Halogenmoleküle). Diese metastabilen Atome haben gemäß dieser Deutung nach Ausweis der Experimente eine um 1,2 Volt geringere Ionisierungsspannung als die normalen — in guter Übereinstimmung mit der obigen theoretischen Abschätzung des Grunddubletts des Jod.

Found[1]) bestimmte ein Ionisierungspotential des Joddampfes zu 8,5 Volt; nach Smyth und Compton läßt jedoch eine genauere Durchrechnung dieser Ergebnisse auch hier *zwei* Potentiale, nämlich 8,3 und 9,8 Volt erkennen, deren Differenz bis auf 0,1 Volt mit der Differenz der ohne Fluoreszenzerregung von Smyth und Compton gefundenen Spannungen übereinstimmt.

§ 12. Schwere Edelgase.

Die Elektronenanordnungen für die Grundzustände der schweren Edelgase sind aus der Tabelle S. 158 und 159 zu ersehen. Alle besetzten Schalen sind abgeschlossen; die innere Quantenzahl des Grundzustandes muß also in allen Fällen Null sein. Damit gibt die Theorie Rechenschaft von der Tatsache, daß die Edelgase *diamagnetisch* sind.

Die Spektren der schweren Edelgase sind durch großen Linienreichtum ausgezeichnet. Nur beim Ne ist bis jetzt eine vollständige Entwirrung des Spektrums gelungen[2]). Verschiedentlich unternommene Versuche, auch bei A Terme und Serien zu bestimmen, haben nicht zu sicheren Erfolgen geführt. Im Spektrum des Xe hat Sommer[3]) Liniengruppen zu ordnen gesucht.

Das Spektrum des Ne kommt zustande durch Sprünge zwischen angeregten Zuständen, welche durch die Heraushebung eines der 2 P-Elektronen aus den abgeschlossenen L_{21}-, L_{22}-Schalen entstehen. Je nachdem, ob dieses Elektron aus der L_{21}- oder der L_{22}-Schale entnommen wird, erhält der Atomrumpf die innere Quantenzahl $j = \frac{1}{2}$ oder $j = \frac{3}{2}$. Gemäß dem Landé-Heisenbergschen Verzweigungssatze entsteht nun durch Anlagerung eines

[1]) Found, C. G.: Phys. Rev. Bd. 15, S. 132. 1920; Bd. 16, S. 41. 1920.

[2]) Paschen, F.: Ann. d. Phys. Bd. 60, S. 405. 1919; Bd. 63, S. 201. 1920. Vgl. die Darstellung bei Paschen-Götze.

[3]) Sommer, A. L.: ZS. f. Phys. Bd. 13, S. 85. 1923.

Z	K $1S$	L_{11} $2S$	L_{21} $2P_1$	L_{22} $2P_2$	M_{11} $3S$	M_{21} $3P_1$	M_{22} $3P_2$	M_{32} $3D_2$	M_{33} $3D_3$
10 Ne	2	2	2	4					
18 A	2	2	2	4	2	2	4		
36 Kr	2	2	2	4	2	2	4	4	6
54 Xe	2	2	2	4	2	2	4	4	6
86 Em	2	2	2	4	2	2	4	4	6

Leuchtelektrons an einen Atomrumpf mit der inneren Quantenzahl j ein System von Termen, das hinsichtlich der zugehörigen Quantenzahlen beschrieben werden kann als ein Seriensystem der maximalen Vielfachheit $2j$ zusammen mit einem Seriensystem der maximalen Vielfachheit $2(j+1)$. Das Ne-Spektrum kann dementsprechend beschrieben werden als Singulett-Triplett- und Triplett-Quintett-System. Die Terme des ersteren gehören zum Atomrumpf mit ionisierter L_{21}-, die des letzteren zu dem mit ionisierter L_{22}-Schale. Die Konvergenzgrenzen der beiden Seriensysteme müssen also gegeneinander verschoben sein um die Energiedifferenz der zwei verschiedenen Zustände des Ne^+-Ions mit ionisierter L_{21}- oder L_{22}-Schale. In der Tat konnte Grotrian[1]) zeigen, daß die sich aus Paschens Serienanalyse ergebende Differenz der beiden Konvergenzgrenzen übereinstimmt mit dem Werte des Röntgendubletts L_{21}, L_{22}, wie er für $Z = 10$ aus den Werten für größere Z zu extrapolieren ist. Das folgende Schema gibt (nach Landé[2]) die Deutung der nach Paschen bezeichneten Termserien.

	L_{21} (Singulett-Triplettsystem)				L_{22} (Triplett-Quintettsystem)				
$j =$	0	1	2	3	0	1	2	3	4
s-Terme	s_3	s_2				s_4	s_5		
p-Terme	p_1	p_2 p_5	p_4		p_3	p_{10} p_7	p_8 p_6	p_9	
d-Terme		s_1'	s_1'' s_1''''	s_1'''	d_6	d_5 d_2	d_3 d_1''	d_4 d_1'	d_4'

Der Grundzustand des Ne-Spektrums findet in diesem Singulett-Triplett-Triplett-Quintettsystem keinen Platz; da in ihm das Leuchtelektron in einer p-Bahn läuft und das Atom, wie

[1]) Grotrian, W.: ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 116. 1922.

[2]) Landé, A.: Phys. ZS. Bd. 22, S. 417. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 292. 1923.

| $V_{11}\ldots$ | | |

dauer dieser metastabilen Zustände unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen näher untersucht (vgl. den Paragraphen über Lebensdauer metastabiler Zustände). Lyman und Saunders[1]) teilen mit, daß die kurzwelligere Resonanzlinie λ 735, welche normalerweise stärker ist als λ 743, schwächer als diese zweite Resonanzlinie erscheint, wenn das Neon in geringer Menge als Verunreinigung in Helium enthalten ist. Die Deutung dieser Tatsache kann leicht gegeben werden; wir kommen später darauf zurück. Die durch Absorption von einem der $1s$-Zustände in einen der $2p$-Zustände gebrachten Atome können durch Ausstrahlung nur nach den $1s$-Zuständen zurückkehren. Die damit verbundene Resonanzstrahlung ist von de Groot[2]) untersucht worden.

Für die übrigen schweren Edelgase muß hinsichtlich der normalen und metastabilen Zustände dasselbe gelten wie beim Ne. Lyman und Saunders[1]) haben beim A, Hertz[3]) bei A, Kr und Xe die Resonanzlinien aufgefunden. Meissner[4]) hat im A ähnlich wie im Ne durch Absorptionsversuche Linien festgestellt, deren tieferer Term metastabil zu sein scheint.

Die Landésche Zuordnung azimutaler Quantenzahlen zu den Neontermen, wie sie im Schema der S. 158 dargestellt wurde, gibt jedem Term als azimutale Quantenzahl die azimutale Quantenzahl *des Leuchtelektrons*. Für die höheren Terme ist das in der Tat die sachgemäßeste Zuordnungsweise. Für die tiefen Terme jedoch kann auch eine andere Zuordnung von azimutalen Quantenzahlen durchgeführt werden, die hier in mancher Hinsicht den physikalischen Verhältnissen enger angepaßt ist[5]). Für diese tiefen Terme ist nämlich die Energie der Wechselwirkung des Leuchtelektrons mit der L_{21}, L_{22}-Schale, aus der es herausgehoben ist, nicht mehr klein gegen die Energiedifferenz der Zustände ${}^2P_{1,2}$ des Ions; es werden deshalb die Azimutalquanten des Leuchtelektrons und der (mit einer Lücke versehenen) L_{21}, L_{22}-Schale sich zu einer gequantelten Resultante zusammensetzen, die

[1]) Lyman, T. u. Saunders, F. A.: Nature Bd. 116, S. 358. 1925. Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 92. 1926.

[2]) Groot, W. de: Naturwissensch. Bd. 14, S. 104, 1926.

[3]) Hertz, G.; noch nicht erschienen.

[4]) Meissner, K. W.: Phys. ZS. Bd. 26, S. 687. 1925.

[5]) Goudsmit, S.: ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 794. 1925. Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345. 1925.

ihrerseits mit dem „Rumpfimpuls“ zusammen den durch j gemessenen Gesamtimpuls bildet. Wird die azimutale Quantenzahl eines Terms entsprechend der Größe jener Resultante festgelegt, so erhält man eine andere Auffassung der Neonterme. So werden z. B. die s-Terme von PASCHEN hier zu P-Termen $^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ eines Singulett-Triplettsystems. Auch die übrigen Terme werden in Singulett-Triplett-Terme aufgeteilt; die zehn p-Terme von PASCHEN werden zu ^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D; der *Grundterm* wird ein Singulett-S-Term. Es sei noch erwähnt, daß die Anfangsglieder der PASCHENschen s-Serien nach theoretischen Gesichtspunkten[1]) vertauscht werden müssen: $1s_2$ das Anfangsglied der Termserie ms_4 und $1s_4$ das Anfangsglied von ms_2.

Elektrische Messungen der kritischen Spannungen der schweren Edelgase sind verschiedentlich gemacht worden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle S. 162 zusammengefaßt. Ausgelassen sind einige Angaben, welche als endgültig widerlegt bzw. überholt angesehen werden können, oder die von vornherein nur als vorläufige gegeben waren. Übrigens sind diese Bestimmungen durchweg vor der Auffindung und Messung der ultravioletten Resonanzlinien durchgeführt. Die von HERTZ bestimmten Werte dürften in allen Fällen die genauesten sein; soweit sie bislang durch die optischen Untersuchungen geprüft werden konnten, sind sie überall bis auf 0,1 Volt bestätigt worden. Zu den von DÉJARDIN für die Anregungsspannungen von A und Kr gemessenen Werten ist zu bemerken, daß dieser Verfasser selbst die von ihm gefundenen Potentiale anders gedeutet hat, als hier geschehen ist. Die Anregungsspannungen 16,6 und 18,5 des Ne sind nach HERTZ zu deuten durch Übergänge vom Grundzustand zu den Termgruppen $1s$ und $2p$, die zu eng sind, um durch die Elektronenstoßversuche getrennt zu werden. Wie man sieht, ist der Wert von 16,6 in Übereinstimmung mit den spektroskopisch zu berechnenden Größen; auch 18,5 entspricht den theoretischen Forderungen. Entsprechend wird man auch bei den gemessenen Anregungsspannungen von A, Kr, Xe Gruppen mehrerer nicht auflösbarer Übergänge anzunehmen haben. Die L_{21}- und L_{22}-Ionisierungsspannung des Ne berechnet sich aus den spektroskopischen Daten zu 21,57 bzw. 21,47 in vorzüglicher Übereinstimmung mit

[1]) JORDAN P.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 563. 1925.

dem von HERTZ schon vor der Auffindung der Resonanzlinien gemessenen Werte 21,5. HERTZ und SCHARP DE VISSER[1]) haben ferner, bevor die Resonanzlinien spektroskopisch bekannt waren, die Anregungsspannungen der Linien λ 6402 ($1s_5 - 2p_9$), 6143 ($1s_5 - 2p_6$), 5852 ($1s_2 - 2p_1$) und 5331 ($1s_2 - 2p_1$; nicht getrennt von 5341 $= 2p_{10} - 4d_3$) bestimmt. Auch die so erhaltenen Werte stimmen gut mit den spektroskopisch zu fordernden überein. Natürlich ist anzunehmen, daß bei den kleinsten Anregungsspannungen von A, Kr, Xe (11,5; 9,9; 8,3 Volt) gleichfalls *metastabile* Atome gebildet werden.

	Resonanzlinien (optisch) nach HERTZ	Anregung (elektrisch)	Ionisierung (elektrisch)
Ne	λ 743,8 Å 736,0 Volt: 16,58 16,77	16,6[2]) 18,5[2])	21,5[2])
A	λ 1066,1 1048,6 Volt: 11,57 11,77	11,5[2]); 11,5[3]); 11,5[4]) 13,0[2]) 13,9[2])	15,4[2]) 15,1[3]) 15,2[4]) 15,6[5])
Kr	λ 1235,9 1164,8 Volt: 9,985 10,60	9,9[2]) 9,8[4]) 10,5[2]) 11,5[2]) 12,1[2])	13,3[2]) 12,7[4])
Xe	λ 1469,9 1295,8 Volt: 8,394 9,525	8,3[2]) 9,9[2]) 11,0[2])	11,5[2])

Von A, Kr, Xe sind je zwei Spektren, ein „rotes" und ein „blaues" bekannt. Die roten Spektren gehören zu den in der Tabelle angegebenen Ionisierungsspannungen und sind dem Ne-Spektrum analog. Ein den blauen Spektren entsprechendes Ne-Spektrum dürfte weiter im Ultraviolett vorhanden sein. Nach LYMAN und

[1]) HERTZ, G. u. SCHARP DE VISSER, J. C.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 470. 1925.
[2]) HERTZ, G.: ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 307. 1923; Naturwiss. Bd. 12, S. 1211. 1924. HERTZ, G. u. KLOPPERS, R. K.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 463. 1925.
[3]) HORTON, F. u. DAVIES, A. C.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 97, S. 1. 1920.
[4]) DÉJARDIN, G.: C. R. Bd. 176, S. 894. 1922.
[5]) FOUND, C. G.: Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920.

Saunders[1]) sind mit „kapazitiver Entladung" in Ne und A Spektren zu erhalten, die sich bis mindestens λ 350 bzw. λ 380 erstrecken. Intensitäten von Linien der roten und blauen Spektren von A, Kr, Xe bei Anregung durch Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten, sowie höhere Ionisierungsspannungen sind von Déjardin[2]), Horton und Davies[3]), Love und Rose[4]) untersucht[5]). Die gefundenen Potentiale sind

A	Kr	Xe
34,0 ± 0,5 34	28,25 ± 0,5	24,2

Der Wert für A paßt angenähert zu der oben angegebenen Grenze des Spektrums bei etwa 380 Å. Die Potentiale sind von diesen Forschern angesehen als die zur *zweifachen* Ionisierung *in einem Elementarakt* erforderlichen Elektronenenergien, und die blauen Spektren als *Funkenspektren* der betreffenden Gase. Diese Deutung wurde noch durch andere Beobachtungen gestützt. Unter geeigneten Bedingungen, z. B. bei größerer Stromdichte, kann man Linien des blauen Spektrums nach Horton und Davies bei A bereits von 19 V an, nach Déjardin bei Kr von 15,5 und bei Xe von 13,0 V an beobachten. Diese Potentiale sind gerade die Differenzen zwischen obigen und den zu den roten Spektren gehörigen Ionisierungsspannungen, und es ist angenommen worden, daß sie die Elektronengeschwindigkeit bezeichnen, welche zur Überführung des einfach positiven Ions in das zweifach positive Ion nötig sind. Es muß jedoch betont werden, daß diese Potentiale 19; 15,5; 13,0 nur sehr unscharf definiert sind. Es liegt ferner der erwähnten Deutung dieser Potentiale die Vorstellung zugrunde, daß (von etwaigen Resonanzlinien abgesehen) ein Spektrum nicht vor Eintreten der zugehörigen Ionisierung sichtbar werden könne. Wir haben jedoch schon früher gesehen, daß ein solches den allgemeinen Vorstellungen der Atomtheorie widersprechendes Verhalten nur vorgetäuscht wird durch Raumladungswirkungen; da

[1]) A. a. O. Fußnote 1, S. 160.

[2]) A. a. O. Anm. 4 der S. 162 u. C. R. Bd. 172, S. 1347. 1921.

[3]) Horton, F. u. Davies, A. C.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 102, S. 131. 1922.

[4]) Love, P. u. Rose, D. C.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 770. 1924.

[5]) Eine Untersuchung von Shaver, W. W.: Trans. Roy. Soc. Canada, Bd. 16, III, S. 135, 1922, war uns nicht zugänglich.

im vorliegenden Falle sicherlich bereits einfach positive Ionen gebildet sind, ist zu erwarten, daß das blaue Spektrum ohne Schwierigkeit schon unterhalb der zugehörigen Ionisierungsspannung schrittweise angeregt werden kann.

Barton[1]) hat nach der Methode von Smyth durch e/m-Bestimmung der Ionen für das Auftreten doppelt positiv geladener A^{++} ein kleinstes Potential von $45{,}3 \pm 1{,}5$ Volt erhalten; man darf wohl überzeugt sein, daß bei dieser Spannung die A^{++} durch *einen* Elementarakt aus den A-Atomen gebildet werden. Man könnte danach annehmen, daß das von Déjardin und von Horton und Davies beobachtete Potential einer zweifachen Ionisierung nicht vom Grundzustand des Atoms, sondern von den um 11,5 Volt höher gelegenen metastabilen Zuständen aus zugehört. Andererseits besteht auch durchaus die Möglichkeit, daß das 34-Volt-Potential nicht einer zweifachen, sondern einer einfachen Ionisierung (etwa Lostrennung eines Elektrons aus M_{11} statt aus M_{21}, M_{22}) entspricht. Hierüber werden erst weitere Untersuchungen entscheiden können. Erwähnt sei noch, daß in einer Untersuchung von Ribbeck[2]), in der das erste Ionisierungspotential und auch das von Déjardin-Horton-Davies untersuchte festgestellt wurden (das letztere sogar besonders stark hervortretend), auch bei etwa 60 Volt eine Ionisierungsspannung wahrscheinlich gemacht wurde.

§ 13. Komplexe Spektren.

Den bisher behandelten Atomen war gemeinsam, daß ihre Valenzelektronen beim Grundzustand in S- oder P-Schalen gebunden waren, also im K, L_{11} bis L_{22}, M_{11} bis M_{22}, N_{11} bis N_{22} usw. Die Elemente Cu, Ag, Au gehörten freilich nur insofern in diese Gruppe, als ihr lockerstes Valenzelektron sich beim Grundzustand in einer S-Schale befand; doch treten diese Elemente chemisch nicht nur ein-, sondern auch höherwertig auf, und auch in ihren Spektren spielen solche Terme eine wesentliche Rolle, bei denen Elektronen aus den D-Schalen angeregt sind.

Diejenigen Elemente, deren Valenzelektronen beim Grundzustand nicht in S- oder P-Schalen gebunden sind, besitzen einen wesentlich verwickelteren Bau des Spektrums als die bisher be-

[1]) Barton, H. A.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 469, 1925.
[2]) Ribbeck, H.: Berliner Dissertation 1921.

sprochenen. Die Analyse dieser Spektren mußte sich im allgemeinen darauf beschränken, die stärkeren Linien in *Multipletts* zu ordnen und diese auf Kombinationen von Vielfachtermen zurückführen. Termserien zu bilden konnte nur in verhältnismäßig wenigen Fällen versucht werden. Die Ursache für die Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit, Serien von Multiplettermen in den komplexen Spektren zu bilden, muß mit Hund[1]) darin erblickt werden, daß in den meisten Fällen eine Auflösung der Multipletts mit wachsender Hauptquantenzahl theoretisch zu erwarten ist: Im allgemeinen streben die einzelnen Komponenten der Multipletts mit wachsender Hauptquantenzahl verschiedenen Ionisierungsgrenzen zu.

Analysiert in dem erläuterten Sinne sind bislang vor allem die Spektren der Elemente Sc ($Z = 21$) bis Ni ($Z = 28$) in der vierten Zeile des periodischen Systems. Die Anzahl der Untersuchungen, die diesen Elementen gewidmet wurden, ist so groß, daß sie hier nicht einmal vollständig aufgezählt werden sollen. Auch die zugehörigen Funkenspektren sind z. T. schon gut bekannt. Außerdem sind für *Y*, Zr, La, Mo, W, Ru, Rh, Pd Ergebnisse erzielt worden[2]).

Ein wichtiges Hilfsmittel für die Einwirkung der komplexen Spektren sind bekanntlich die Untersuchungen von King über die *thermische Anregung* der Spektren geworden (vgl. auch Kap. V); die Kingsche Klassifikation der Linien nach ihrem Auftreten bei verschiedenen Temperaturen läßt zumeist mit großer Sicherheit erkennen, welche Linien als Kombinationen tieferer Terme

---

[1]) Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 296. 1925.

[2]) Y: Meggers, W. F.: Journ. Wash. Acad. Bd. 14, S. 419. 1924. Meggers, W. F. u. Moore, B. E.: Journ. Wash. Acad. Bd. 15, S. 207. 1925. — Zr: (zitiert nach Laporte, O., l. c.) Kiess, C. C.: Bur. of Stand. Bd. 19, S. 113. 1923. Kiess, C. C. u. Kundsen-Kiess, H.: Popular Astronomy Bd. 31, S. 647. 1923; Bd. 33, S. 255. 1925. — Nb: ($Z = 41$) Meggers, W. F.: Journ. Wash. Acad. Bd. 14, S. 442. 1924. — La: Goudsmit, S.: Naturwissensch. Bd. 12, S. 851. 1924. Kon. Akad. Wetensch. Amst. Bd. 33, S. 774. 1924. — Mo: Kiess, C. C.: Bur. of Stand. Bd. 19, S. 113. 1923; Catalan, M. A.: Ann. Soc. Esp. Fis. Quim. Bd. 21, S. 213. 1923. — W: Laporte, O.: Naturwissensch. Bd. 13, S. 627. 1925. — Ru: Meggers, W. F. u. Laporte, O.: Science 19. VI. S. 635. 1925. — Sommer, L. A.: Naturwissensch. Bd. 13, S. 840. 1925. — Rh: Sommer, L. A.: Naturwissensch. Bd. 13, S. 392. 1925. — Pd: Beals, C. S.: Proc. of the Roy. Soc. of London A Bd. 109, S. 369. 1925.

anzusehen sind. Noch eindeutiger in dieser Hinsicht und insbesondere zur Erkennung der *Grundterme* häufig angewandt sind *Absorptionsuntersuchungen*, die auch an diesen Elementen vielfach ausgeführt sind[1]). Natürlich ergeben *Zeemaneffekte*, sofern sie gemessen sind, an Hand der *Landéschen g-Formel* das sicherste Mittel zur Bestimmung bzw. Prüfung der Quantenzahlen der Terme. Bei höheren Termen und bei schweren Elementen treten Abweichungen von der Landéschen Formel auf; damit hört oft auch die Möglichkeit einer sicheren Analyse auf, zumal da gleichzeitig auch hinsichtlich der Intervall- und Intensitätsverhältnisse eine Auflösung der Multipletts beginnt.

Der verwickelte Bau der besprochenen Spektren bringt es mit sich, daß im allgemeinen eine größere Anzahl tiefliegender Terme auftreten, die z. T. dem Grundzustand energetisch eng benachbart sind; unter ihnen finden sich häufig metastabile Zustände. Diese können eine Erschwerung für die Feststellung des magnetischen Momentes des Grundzustandes nach der Methode von Stern und Gerlach bewirken, wenn sie dem Grundzustand energetisch so nahe liegen, daß sie in dem Ofen, aus dem der Atomstrahl austritt, nach der Verteilungsformel $n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$ in merklicher Menge vorhanden sind. Infolge ihrer Metastabilität bleiben sie dann auch längs der Bahn des Atomstrahls in entsprechender Menge vorhanden, und wenn ihre magnetischen Momente von dem des Grundzustandes verschieden sind, verursachen sie ein verschwommenes Bild am Endpunkt des Strahls statt einer scharfen Aufspaltung. Hierdurch scheint sich zu erklären, daß beim Eisen sich scheinbar ein magnetisches Moment Null aus dem Atomstrahlversuch ergab, was mit den spektro-

[1]) Z. B. Grotrian, W.: ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 169. 1923 (Mn). Gieseler, H. u. Grotrian, W.: ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 245. 1924 (Cr, Fe); Bd. 25, S. 342. 1924 (V, Ti, Sc). Angerer, E. v. u. Joos, G.: Ann. d. Physik Bd. 74, S. 743. 1924 (Fe, Co, Ni). Gerlach, W.: Festschr. z. Jahrhundertf. d. Phys. Ver. Frankfurt, 1924. S. 45 (Cr). Zumstein, R. V.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 765. 1925. (Mn). (Die genannten Arbeiten von Grotrian und Gerlach behandeln außerdem eine Reihe der in den vorangehenden Paragraphen besprochenen Elemente.)

Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung sind bereits wieder eine Reihe von Arbeiten erschienen, die in der Fußnote 2, S. 165 und in dieser zu nennen wären, auf deren Anführung wir aber hier verzichten wollen.

skopischen Feststellungen[1]) nicht im Einklang ist. Nicht geklärt ist dagegen eine Unstimmigkeit zwischen dem spektroskopischen Ergebnis[2]) einerseits und dem Atomstrahlversuch andererseits bezüglich des magnetischen Moments beim Ni-Atom. Beim Ni sollte man übrigens unter den tieferen Termen auch denjenigen (spektroskopisch noch nicht festgestellten) erwarten, bei welchem alle Valenzelektronen in den M-Schalen sind, die dabei abgeschlossen werden. Dies scheint der Normalzustand des Cu^+-Ions zu sein, welches unmagnetisch ist. Ingersoll[3]) hat durch Kathodenzerstäubung unmagnetische (nicht kristallinische) Ni-Schichten erhalten, von denen Oseen[4]) vermutet, daß sich ihre Atome in dem beschriebenen Zustand befinden.

Die tiefliegenden Terme in den komplexen Spektren, insbesondere auch die Grundterme selbst, besitzen vielfach größere azimutale Quantenzahlen als die Elektronenschalen, in denen sich die Valenzelektronen bei diesen Zuständen befinden müssen. Diese Tatsache, die anfangs als ein Widerspruch gegen die Theorie des periodischen Systems empfunden wurde, hat ihre vollständige Aufklärung durch die von Russell und Saunders, Goudsmit und Heisenberg entwickelten Gesichtspunkte gefunden, nach denen die aus den Kombinationsbeziehungen und Zeemaneffekten bestimmten azimutalen Quantenzahlen der Terme nicht den Impuls einer einzelnen Elektronenbahn, sondern ein resultierendes Impulsmoment der Bahnen aller Valenzelektronen bedeuten. Hund[5]) hat in einer großen Arbeit gezeigt, wie die von den genannten Forschern entwickelte Theorie sich an allen bislang analysierten Spektren bewährt und von ihrem Bau z. T. ausführlich Rechenschaft zu geben vermag.

---

[1]) Walters, F. M.: Journ. Wash. Acad. Bd. 13, S. 243. 1923. Opt. Soc. Amer. Bd. 8, S. 245, 1924. Laporte, O.: ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 135. 1924. Bd. 26, S. 1. 1924. Gieseler, H. u. Grotrian, W.: ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 245. 1924; Bd. 25, S. 165. 1924. Meggers, W. F.: Astroph. Journ. Bd. 60, S. 60. 1924.

[2]) Bechert, K. u. Sommer, L. A.: Bayr. Akademie 7. II. 1925. Ann. Phys. Bd. 77, S. 351. 1925. Bechert, K.: Ann. d. Phys. Bd. 77, S. 537. 1925.

[3]) Ingersoll, L. R.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 114. 1925.

[4]) Oseen, C. W.: ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 940. 1925.

[5]) Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 345, S. 855. 1925; Bd. 34, S. 296. 1925.

Viertes Kapitel.

Ausbeute an Quantensprüngen bei Elektronenstößen.

§ 1. Wahrscheinlichkeit der Anregung.

Die in den vorangehenden Kapiteln besprochenen Versuchsergebnisse haben den quantenhaften Austausch zwischen kinetischer und innerer Energie zusammenstoßender atomarer Gebilde zunächst für die Elektronenstöße bewiesen. Nächstdem ergibt sich die Frage, wie groß die *Wahrscheinlichkeit* eines bestimmten Quantensprunges bei einem Zusammenstoß ist. Die Beantwortung dieser Frage wird einen genaueren Einblick in die Wechselwirkung des stoßenden Elektrons und des getroffenen atomaren Gebildes ermöglichen.

Einige allgemeine Bemerkungen theoretischer Natur mögen vorausgeschickt werden. Man wird versuchen, die Wahrscheinlichkeiten der Quantensprünge bei Zusammenstößen ähnlich wie die Wahrscheinlichkeiten der mit der Strahlung verknüpften Sprünge durch korrespondenzmäßige Betrachtungen abzuschätzen; doch werden derartige Überlegungen sich in wesentlich höherem Grade auf die qualitativen Verhältnisse beschränken müssen und geringere Sicherheit besitzen als die auf die Strahlung bezüglichen Schlüsse. Nur dann, wenn die kinetische Energie des Elektrons groß ist gegen den bei einem etwaigen Quantensprung der betrachteten Art eintretenden Verlust, wird eine solche Korrespondenzbetrachtung in einfacher und zuverlässiger Weise durchzuführen sein. In diesem Falle nämlich kann der Einfluß des vorbeifliegenden Elektrons auf das Atom unter Vernachlässigung der Rückwirkung auf das Elektron berechnet werden. Dabei ergeben sich wiederum für die Rechnung besonders einfache Verhältnisse dann, wenn das Elektron in einiger Entfernung am Atom vorübereilt. Das Atom wird von einem aperiodischen elektrischen Felde überstrichen; aus der Berechnung der Energieänderung, welche das Atom dabei nach den klassischen Gesetzen erfahren würde, sind die Wahrscheinlichkeiten der quantenmäßigen Energieänderungen durch die gleiche korrespondenzmäßige Umdeutung zu erhalten, welche zur Gewinnung der Gesetze für die Energieabsorption aus einem Strahlungsfelde

durchzuführen ist[1]). In dem entgegengesetzten Falle, daß das schnelle Elektron durch ein Atom hindurchschießt (mit einer Geschwindigkeit, die sehr groß ist gegen die Umlaufsgeschwindigkeiten der Atomelektronen), wird man die Rechnung so durchführen können, daß man die Atomelektronen in erster Näherung als freie Elektronen betrachtet und die Impulse bestimmt, die ihnen von dem das Atom durchquerenden Teilchen während der kurzen Zeit der Beeinflussung erteilt werden. Bohr[2]) hat die Bremsung von α-Teilchen in Gasen mit Erfolg theoretisch behandelt, indem er für die ein Atom durchdringenden oder in großer Nähe streifenden α-Teilchen den soeben erläuterten Gedanken anwandte und die Beeinflussung bei weiter Entfernung als Energieabsorption des Atoms aus dem aperiodischen Kraftfelde gemäß der klassischen Theorie berechnete.

Sobald aber die relative Geschwindigkeitsänderung des Elektrons nicht mehr vernachlässigt werden kann, wird sich eine verwickeltere Wechselwirkung mit dem Atom ergeben. Es kann nicht mehr erwartet werden, daß es möglich sei, den Einfluß des Elektrons auf das Atom als eine Störung des Atoms durch eine zeitlich veränderliche Kraft zu beschreiben, während welcher das Atom seinen Charakter als abgeschlossenes gequanteltes System behält. Vielmehr wird vorübergehend das ankommende Elektron mit dem Atom zu einem einzigen System von wesentlich abgeänderten dynamischen Charakter verschmelzen, wobei schwer zu übersehende inneratomare Bewegungen und Umquantelungen vor sich gehen können. Die grundsätzliche Schwierigkeit einer theoretischen Behandlung eines solchen Stoßvorgangs liegt wesentlich darin, daß zur Zeit noch die Gesichtspunkte fehlen, um dabei die „stationäre“ (aperiodische) Bewegung des Elektrons und die möglichen „Quantensprünge“ begrifflich zu unterscheiden bzw. in einer einheitlichen quantenmechanischen Vorstellung zu vereinigen. Immerhin bleibt die Tatsache bestehen,

---

[1]) Die (wohl gewiß richtige) Annahme, daß die Energie- und Impulsänderung des Elektrons dabei die am Atom eintretenden Änderungen in jedem Einzelfall genau ausgleichen muß, bereitet, wie Bohr: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 142, 1925 ausgeführt hat, ähnliche Schwierigkeiten für die raumzeitliche Beschreibung der Vorgänge, wie die Koppelung raumzeitlich weit getrennter Elementarprozesse der Emission und Absorption von Licht.

[2]) Bohr, N.: Phil. Mag. Bd. 25, S. 10. 1913.

daß das Elektron mit *elektrischen* Kräften das Atom beeinflußt und man wird darauf rechnen dürfen, daß wenigstens qualitativ ein korrespondenzmäßiges Verständnis der Erscheinungen zu erreichen sein wird durch eine Erörterung der quasimechanischen Einwirkungsmöglichkeiten elektrischer Kräfte auf ein Atom.

An die wichtigsten Aussagen, welche die Quantentheorie über die Einwirkung zeitlich veränderlicher elektrischer Kräfte auf Atome macht — insbesondere betreffs der Absorption und der Zerstreuung von Strahlung — ist schon in der Einleitung erinnert worden. Für die Anwendung auf das vorliegende Problem müssen die dort gemachten Bemerkungen in zwei Richtungen ergänzt werden. Erstens ist bei den damals besprochenen korrespondenzmäßigen Rechnungen nur das elektrische *Dipolmoment* des Atoms in Betracht gezogen; diese Beschränkung ist berechtigt, wenn das auf das Atom wirkende zeitlich variable Kraftfeld als *räumlich homogen* angesehen werden kann in Gebieten, die groß gegen das Atomvolumen sind. Das vom freien Elektron erzeugte Kraftfeld wird diese Voraussetzung jedoch nur dann erfüllen, wenn es in weiter Entfernung am Atom vorübereilt. In dem für unsere Betrachtung gerade wesentlichen Fall, daß das Elektron nahe an das Atom herankommt, ist es erforderlich, bei der Berechnung der übertragenen Energie auch das elektrische *Quadrupolmoment* des Atoms, sowie noch *höhere Momente* zu berücksichtigen.

Ferner sind die Momentanfeldstärken, mit denen das freie Elektron das Atom verzerrt, ungeheuer groß gegen die unter normalen Umständen im Lichtfelde auftretenden Kräfte. Aus diesem Grunde wird die Wirkung des Elektrons auch dann, wenn nur das schwingende Dipolmoment des Atoms berücksichtigt wird, viel gewaltsamer als die gewöhnlichen Wirkungen des Lichtes sein. Sie wird jedoch wiederum Ähnlichkeit mit der Einwirkung sehr starker Strahlung besitzen, und die hierfür geltenden Gesetze werden von der Quantentheorie sehr allgemein angegeben.

Neben der „*einfachen*“ Absorption und Emission, bei der in jedem Elementarakt ein einziges Lichtquant absorbiert bzw. emittiert wird, kommen allgemeinere Elementarprozesse vor, bei denen mit einem einzigen Quantensprung irgendeine Anzahl Quanten absorbiert und irgendeine Anzahl Quanten emittiert

werden. Diese allgemeinen Prozesse spielen, wie wir sehen werden, mit wachsender Lichtstärke eine immer größere Rolle. Nächst der gewöhnlichen Absorption und Emission ist der denkbar einfachste Prozeß die *Zerstreuung*, bei der je ein Quant aufgenommen und abgegeben wird. Bleiben die inneren Energien der materiellen Partikel beim Quantensprung ungeändert — wie es notwendig der Fall ist, wenn es sich um ein *freies Elektron* handelt — so haben wir einen *Compton-Prozeß*. Die Gestalt der Wahrscheinlichkeitsgesetze für diesen Prozeß ist von PAULI[1]) angegeben worden. Bei den von SMEKAL[2]) und von KRAMERS und HEISENBERG[3]) erörterten Zerstreuungsprozessen erleidet mit dem Quantensprung die innere Energie des Atoms eine Änderung. Die Form der Wahrscheinlichkeitsgesetze für die allgemeinsten elementaren Strahlungsprozesse ist von EINSTEIN und EHRENFEST[4]) angegeben worden.

Während für die einfache Absorption und Emission nach dem in der Einleitung Gesagten die Übergangswahrscheinlichkeiten gleich

$$w_a = B\varrho_\nu,$$

$$w_e = B(\alpha\nu^3 + \varrho_\nu); \quad \alpha = \frac{8\pi h}{c^3}$$

sind, wird die Wahrscheinlichkeit einer Zerstreuung gleich

$$A = B\varrho_{\nu_1}(\alpha\nu_2{}^3 + \varrho_{\nu_2});$$

dabei beziehen sich ν_2, ϱ_{ν_2} auf das emittierte und ϱ_{ν_1} auf das absorbierte Quant. Entsprechend treten in der Wahrscheinlichkeit von Prozessen mit noch mehr beteiligten Quanten Produkte noch höheren Grades in den Strahlungsdichten auf, so daß bei sehr großen elektrischen Feldstärken die einfachen Absorptionen ihre vorherrschende Rolle immer mehr zugunsten der Elementarprozesse höherer Art verlieren müssen.

Die Energiebilanz erfordert bei den Elementarprozessen, an denen mehrere Quanten beteiligt sind, nicht mehr scharf bestimmte Frequenzen der Quanten; das Korrespondenzprinzip läßt jedoch erschließen, daß auch diese allgemeinen Prozesse selektiv große Wahr-

[1]) PAULI, W.: ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 272. 1923; Bd. 22, S. 261. 1924.
[2]) SMEKAL, A.: ebenda Bd. 32, S. 241. 1925.
[3]) KRAMERS, H. A. u. HEISENBERG, W.: ebenda B. 31, S. 681. 1925.
[4]) EINSTEIN, A. u. EHRENFEST, P.: ZS. f. Phys. Bd. 19, S. 301. 1923.

scheinlichkeiten erhalten, wenn die Frequenzen der Lichtquanten mit Atomfrequenzen übereinstimmen. Bei der Zerstreuung ergibt sich z. B. eine selektiv große Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge, die auch durch die *Aufeinanderfolge* einer erlaubten einfachen Absorption (Emission) und einer erlaubten einfachen Emission (Absorption) erzielt werden könnten. Es wird sich also bei diesen Übergängen z. B. die azimutale Quantenzahl stets um 0 oder ± 2 ändern. Mit Elementarprozessen noch höherer Art (noch mehr beteiligte Quanten) werden die gewöhnlichen Auswahlregeln in immer höherem Grade außer Kraft gesetzt. Daß bei der *Quadrupolstrahlung* schon für einfache Emissions- und Absorptionsprozesse andere als die gewöhnlichen Auswahlregeln gelten, ist bereits früher betont worden (vgl. Kap. III, § 4). Da auch hierbei gerade solche Übergänge erlaubt werden, die mit einfacher Dipolstrahlung in zwei aufeinander folgenden Sprüngen möglich sind, so wird man vermuten, daß diese Übergänge neben den im gewöhnlichen Sinne erlaubten bei Elektronenstößen besonders häufig eintreten. Nochmals sei betont, daß für ein sehr stark mit dem Atom in Wechselwirkung tretendes Elektron ein Versuch, die Anregungswahrscheinlichkeiten aus der Einwirkung des Elektrons auf Dipol-, Quadrupol- bzw. höhere Momente des Atoms zu berechnen, nicht mehr möglich ist; trotzdem wird man die erläuterten Überlegungen mit einiger Vorsicht in vielen Fällen anwenden können. Hiermit sind eine Zahl von Erfahrungen in bester Übereinstimmung, die in den Kap. I und II schon besprochen sind und die wir dahin zusammenfassen können, daß, soweit bisher ersichtlich, an den getroffenen Molekülen und Atomen vor allem solche Quantensprünge angeregt werden, bei denen das elektrische Moment der atomaren Gebilde sich ändert. Die Frage, ob als seltenere Prozesse auch Quantenübergänge angeregt werden können, bei denen das elektrische Moment sich nicht ändert, wie z. B. eine Vergrößerung der Schwingungs- oder Rotationsenergie eines nicht polaren Moleküls ohne gleichzeitigen Elektronenquantensprung, muß, wie in Kap. I ausgeführt, nach dem bisherigen Stand der Experimente noch als unentschieden bezeichnet werden. Die Möglichkeit solcher Prozesse kann nach dem oben Erläuterten theoretisch nicht ausgeschlossen werden. Über die Häufigkeit und Größe der Änderung der Rotations- und Schwingungsenergie, die an Molekülen durch Elektronen-

stöße hervorgerufen wird, wenn gleichzeitig ein Übergang des Elektronensystems in einen höheren Quantenzustand auftritt, wird später bei der Besprechung der Resultate der Molekülanregung noch einiges zu sagen sein.

Die qualitative Ähnlichkeit des Elektronenstoßes mit der Einwirkung der Strahlung macht es ferner auch verständlich, daß, wie z. B. auf S. 72 u. 73 für Hg-Dampf ausgeführt ist, die Anregung von Übergängen, die durch Einstrahlung erzielt werden können, auch für langsame Elektronen wesentlich häufiger ist als von den durch Einstrahlung nicht erzwingbaren. Desgleichen paßt in dieses Bild, daß die Wahrscheinlichkeit der Anregung der letztgenannten Übergänge, wie die Abhängigkeit der Ausbeute an metastabilem Hg, sowie an metastabilem He von der Elektronengeschwindigkeit zeigt, mit wachsender Elektronengeschwindigkeit schnell wieder abnimmt. Der Übergang des atomaren Systems in eine ganz andere Klasse der Elektronenbewegungen bedarf einer intensiveren Einwirkung, wie sie nur ein Elektron leistet, das beim Stoß fast seine ganze Geschwindigkeit einbüßt; die Einwirkungsdauer ist dann besonders groß. Ebenfalls hierher gehören die nachher noch zu schildernden Erfahrungen über die Abhängigkeit der Ausbeute vom Bau der Atome. Ein elektrisch möglichst symmetrisch gebautes Atom wie ein Edelgasatom ergibt wesentlich kleinere Ausbeuten als unsymmetrisch gebaute Atome, wie z. B. die Alkalimetalle mit einem Valenzelektron.

Die experimentellen Ergebnisse scheinen, wie wir weiter unten ausführlich besprechen werden, zu zeigen, daß die Anregungswahrscheinlichkeit nicht nur ein dicht über der kritischen Elektronengeschwindigkeit liegendes Maximum, welches einige Zehntel Volt bis einige Volt über der kritischen Spannung eintritt, sondern außerdem in der Gegend von etwa hundert Volt ein weiteres flaches Maximum besitzt, über dessen absolute Höhe jedoch nichts bekannt ist. Man wird vielleicht daran denken dürfen, daß bei der Anregung mit diesen Geschwindigkeiten außer dem anzuregenden locker gebundenen Elektron auch die tiefer liegenden, fester gebundenen Elektronen der Atome eine Rolle spielen. Stellen wir uns den Vorgang zunächst wieder klassisch vor, so werden auch diese Elektronen von dem vorbeifliegenden Elektron merklich beeinflußt werden, wenn die Energie des freien Elektrons hinreichend groß ist; die ihnen erteilte Er-

regung wird aber auch auf das Leuchtelektron zurückwirken. Das quantentheoretische Analogon derartiger Wirkungen muß darin liegen, daß die Anregungswahrscheinlichkeit für das Leuchtelektron mittelbar durch die Wirkung des stoßenden Elektrons auf die inneren Atomelektronen beeinflußt werden kann, und zwar sehr wahrscheinlich auch dann, wenn die Energie des stoßenden Elektrons zur Anregung dieser inneren Elektronen nicht ausreichen würde. Ferner muß die Möglichkeit ins Auge gefaßt werden, daß außer den gewöhnlichen Anregungen durch Elektronenstoß, bei denen der ganze Energieverlust des Elektrons vom Atom aufgenommen wird, noch andere Anregungen vorkommen, bei denen in einem Elementarakt neben der Energieabgabe des Elektrons an das Atom noch Strahlung auftritt. Bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten spielen nach Ausweis der Erfahrung solche Elementarprozesse keine wesentliche Rolle. Man könnte aber denken, daß sie bei höheren Geschwindigkeiten größere Wahrscheinlichkeit erlangen, und daß damit das zweite Maximum der Anregungswahrscheinlichkeit zusammenhängt.

Die einzige quantitative Aussage, die sich aus theoretischen Gründen über die Ausbeute an Quantensprüngen mit kleinen Elektronengeschwindigkeiten machen läßt, ist diejenige, daß die Ausbeute nicht nur Null sein muß bei allen den Stößen, bei denen die Relativenergie des stoßenden Elektrons kleiner ist als die zur Anregung benötigte, sondern daß sie auch dann Null ist, wenn diese Energie mit der in innere Energie zu überführenden gerade übereinstimmt. Dies Resultat folgt aus thermodynamischen Überlegungen, die bei Besprechung der Stöße zweiter Art ausgeführt werden sollen. Es ist ferner von Blackett[1]) theoretisch abgeleitet aus der Vorstellung, daß ein Atom bei Abwesenheit eines äußeren Kraftfeldes ein gequanteltes Drehmoment besitzt, und daß bei einem Elektronenstoß neben Energie und translatorischem Impuls auch der Rotationsimpuls erhalten bleibt. Die Berechtigung dieser damals naturgemäß erscheinenden Annahmen ist jedoch heute zweifelhaft; es scheint fraglich, ob man dem räumlich entarteten Atom einen gequanteltes Drehimpuls von definitiver Richtung zuschreiben darf. Es sei jedoch hervorgehoben, daß die von Blackett aus der obigen Vorstellung ab-

[1]) Blackett, P. M.: S. Proc. Cambr. Phil. Soc. Bd. 32 (1), S. 56, 1924.

geleiteten Ergebnisse betreffend eine obere Grenze für die mögliche Größe der Anregungswahrscheinlichkeit bei Elektronen, deren Geschwindigkeit die kritische um einen kleinen Betrag übersteigt, mit den empirischen Tatsachen durchaus im Einklang zu sein scheinen.

Aus den Kurven, die zur Festlegung der kritischen Potentiale dienen, ist ferner auch ersichtlich, daß im allgemeinen die Ausbeute an Quantensprüngen bei Überschreitung der kritischen Voltwerte von Null an schnell und zum mindesten über einige Zehntel Volt stetig ansteigen muß; sonst wäre es unverständlich, daß der Abstand der Singularitäten der Kurven bei den verschiedenen Methoden der gleiche und überdies derjenige ist, der nach der Frequenzgleichung zu erwarten ist. Dabei ist zu bedenken, daß die Singularitäten je nach der Methode sich als plötzlicher Anstieg oder als Maximum äußern, oder gar das Auftreten von Elektronen mit der Geschwindigkeit Null anzeigen. Auf die Schlüsse, die sich aus der Variation der Stärke der Singularitäten der Kurven bei Veränderung des Verhältnisses von Druck zu Feldstärke ziehen lassen, ist ebenfalls schon bei Besprechung der Methoden hingewiesen; es bleibt nachzutragen, daß das gleiche Resultat — schnelle Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit nach Erreichung eines scharfen Maximums bei Anregung metastabiler Übergänge; langsame Abnahme und anscheinend flacheres Maximum mit größerer Gesamtausbeute bei Anregung von normalen Übergängen — auch aus spektroskopischer Beobachtung in Entladungsröhren sich ergibt. Als Beispiel mag die alte Beobachtung von Runge und Paschen[1]) über die relative Stärke des Ortho- und Parheliumspektrums dienen. Bei hohem Druck, also kleinem Verhältnis Feldstärke zu Druck überwiegt das Orthoheliumspektrum stark, da die Anregungsspannung des metastabilen Zustandes des Orthoheliums etwas kleiner ist als die Anregungsspannungen des Parheliums. Bei niedrigem Druck überwiegt das Parheliumspektrum bedeutend, da jetzt die Elektronen die größere Geschwindigkeit zur Anregung dieses Spektrums erreichen und dann dank der viel größeren Anregungshäufigkeit der Parheliumterme sein Spektrum überwiegen muß. Eine spektro-

[1]) Runge C. u. Paschen, F.: Mathem. Naturw. Mitteil. d. Akad. Berlin, S. 323, 377. 1895.

skopische Untersuchung bei reiner Kathodenstrahlanregung (ohne selbständige Entladung) dürfte von Interesse sein. Zur Untersuchung der Ausbeute an Quantensprüngen dürfte überhaupt die spektroskopische Untersuchung etwa nach den im Kap. 3 § 5 besprochenen Verfahren von Hertz oder Gehrcke und Seeliger noch von vielem Nutzen sich erweisen. Die bisherigen photometrischen Untersuchungen dienten hauptsächlich zur Festlegung der Anregungsspannung. Da es hierbei darauf

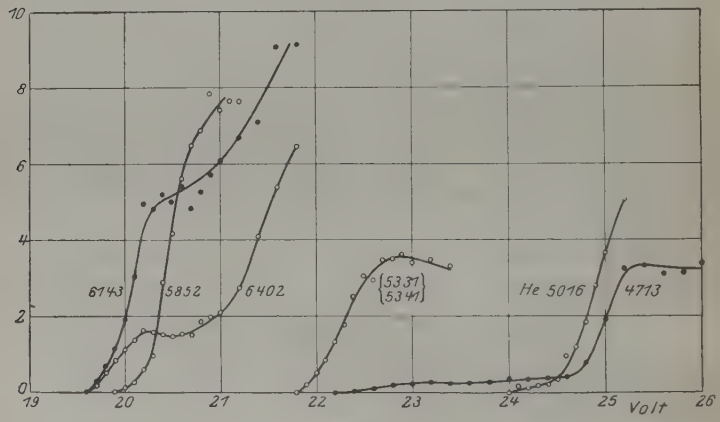


Abb. 45.

ankommt, die kleinste Elektronengeschwindigkeit zu bestimmen, bei der noch ein Leuchten in der betr. Spektrallinie auftritt, so wählt man die Bedingungen (Druck, Feldstärke, Zusatzgas) so, daß eine möglichst große Lichtstärke entsteht. Übergänge von höheren Niveaus auf tiefere bei Zusammenstößen der angeregten Atome mit anderen, oder andere Wirkungen der Stöße zweiter Art, die bei der Untersuchung der Anregungswahrscheinlichkeit vermieden werden müssen, stören hier nicht. Da man ferner bei diesen Versuchen, um größere Lichtstärke zu erhalten, die Bedingungen so wählt, daß möglichst alle Elektronen Quantensprünge anregen, so erhält man Kurven, die bei den Voltwerten eine Abnahme zeigen, bei denen höhere häufiger vorkommende Quantensprünge angeregt werden können. Derjenige Teil der Elektronen, der den höheren Quantensprung

anregt, scheidet für die Anregung des niedrigen aus[1]). Abb. 45 gibt ein Beispiel solcher Kurven. Der Effekt läßt sich nur dann vermeiden, wenn lediglich ein kleiner Bruchteil der Elektronen zur Anregung benutzt wird, oder wenn man sich darauf beschränkt, die Anregungsfunktion des ersten starken Quantensprunges bis zu den Voltwerten hin zu verfolgen, bei denen der nicht höhere starke Quantensprung angeregt werden kann. Diese letztere Möglichkeit hat man in den wenigen Arbeiten benutzt, die sich zum Ziele setzen, zum mindesten die Größenordnung der Ausbeute in Quantensprüngen über einen kleinen Geschwindigkeitsbereich hin festzulegen. Als Untersuchungsmethode ist hierbei bisher nicht die spektroskopische benutzt, sondern entsprechende Modifikationen der elektrischen Verfahren zur Messung der Anregungsspannung. Im Prinzip sind hierzu alle im Kap. II beschriebenen Verfahren tauglich, sobald man die Zahl der Zusammenstöße der Primärelektronen mit den Gasatomen in den verschiedenen Geschwindigkeitsintervallen kennt.

Hierzu gehört neben einer genauen Kenntnis der freien Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, bei den meisten Schaltungen auch die genaue Kenntnis der Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen im elektrischen Feld in Anwesenheit des Gases. Wie im Kap. I ausgeführt, wird diese Vorbedingung nur angenähert und nur für einfache Fälle erfüllt sein. Am besten wird man sich vorläufig auf die Untersuchung solcher Gase beschränken, bei denen eine Abhängigkeit der freien Weglänge von der Spannung nicht oder nur schwach ausgesprochen vorliegt, wie z. B. Quecksilber, Helium oder Alkali. In der Tat beziehen sich die vorliegenden Messungen auf diese Gase. H. Sponer[2]) untersucht die Anregungshäufigkeit des Überganges $1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$ (λ 2537) beim Quecksilber zwischen 4,9 und etwa 8 Volt unter Bedingungen, bei denen dieser Übergang die andern möglichen Übergänge bei weitem überwiegt. Das benutzte Verfahren besteht im Prinzip in der Messung der Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die durch ein Netz aus einem Raum austreten, der mit Hg-Dampf erfüllt ist; in diesem Raum haben die Elektronen auch ihre Beschleunigung erfahren. Die Anordnung gleicht der im Kap. II § 2 beschrie-

[1]) Hertz: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 472. 1925.
[2]) Sponer, H.: ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 185, 1921.

benen. Bezeichnen wir die Anregungsspannung mit A und nehmen wir an, daß die Beschleunigungsspannung $A + \Delta A$ betrüge, so treten durch das Netz eine Zahl von Elektronen mit der Voltgeschwindigkeit $A + \Delta A$, während der Prozentsatz, der einen Quantensprung beim Stoß angeregt hat, mit der kinetischen Energie ΔA durch das Netz hindurchgeht. Die Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronen mit einer Energie zwischen A und $A + \Delta A$ berechnet sich dann zu $\frac{N_{\Delta A}}{N} \cdot n$, wobei $\frac{N_{\Delta A}}{N}$ das Verhältnis der Zahl der Elektronen mit der kinetischen Enerige ΔA zur Gesamtzahl der durch das Netz tretenden Elektronen bedeutet und n gleich der Zahl der Zusammenstöße ist, die ein Elektron im Mittel erfährt, während seine kinetische Energie von A bis $A + \Delta A$ vergrößert wird. Die Zahl n läßt sich nach Hertz (s. Kap. I § 4) berechnen; $\frac{N_{\Delta A}}{N}$ wird gemessen. Durch schrittweise Erhöhung der Spannung erhält man dann den Gang der Ausbeute als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen. Eine große Zahl von Korrektionen, die zum Teil nur abgeschätzt werden können, bringt es mit sich, daß nur die Größenordnung der Ausbeute bestimmt werden konnte. Für etwa 6-Volt-Strahlen ergab sich die Ausbeute zu etwa 3% (korrigiert nach der erst später erschienenen Berechnungsmethode der Stoßzahl von G. Hertz). Von 6 Volt an zu höheren Voltwerten sinkt die Ausbeute; der Verlauf unter 6 Volt ist wegen der Unsicherheit der Korrektionen nicht anzugeben. Eine hauptsächlichste Fehlerquelle bei diesem Verfahren ist darin gelegen, daß die Geschwindigkeitsmessung der Elektronen durch Gegenfelder in einem Raum erfolgt, in dem zum mindesten ein Teil der Elektronen noch Zusammenstöße macht.

Eldridge[1]) hat die Methode daher so umzuarbeiten gesucht, daß dieser Fehler fortfällt. Er erreicht das, indem er den mit Hg-Dampf gefüllten, auf hoher Temperatur befindlichen Stoßraum mit dem Raum, in dem die Geschwindigkeitsverteilung untersucht wurde, nur durch enge Schlitze kommunizieren ließ und diesen letzteren Raum durch flüssige Luft so stark kühlte, daß der Hg-Druck zu vernachlässigen war. Er erhielt Resultate, aus denen er zuerst folgerte, daß der Übergang $1\,{}^1S$—$2\,{}^1P$ (λ 1849)

[1]) Eldridge, J. A.: Phys. Rev. Bd. 20, S. 456, 1922; Bd. 23, S. 685, 1924.

im Hg-Dampf erst dann mit einer merklichen Häufigkeit angeregt würde, wenn die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen die Voltgeschwindigkeit bei der Anregungsspannung um etwa 2,5 Volt überschreitet. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den Erfahrungen über den Nachweis dieses Quantensprungs durch die lichtelektrische Methode. Später erkannte ELDRIDGE, daß das Ergebnis durch eine Feldverzerrung vorgetäuscht sei. Er mußte, um durch die engen Schlitze meßbare Elektronenströme hindurchzubekommen, starke Primärströme verwenden, diese aber ergeben starke Raumladungsverzerrungen des Potentialgradienten und damit die in Kap. II § 1, § 2 u. § 5 beschriebenen Effekte. Ein Zusatz von Substanzen mit kleiner Ionisierungsarbeit (siehe S. 98) könnte vielleicht seine Anordnung zur quantitativen Bestimmung von Anregungshäufigkeiten brauchbar machen. Bisher hat man also für den Quecksilberdampf nur die SPONERschen Resultate für den Übergang $1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$. Da für diese relativ schwache Kombinationslinie sich eine Ausbeute von mehreren Prozent ergibt, wird man für Übergänge, die, geschlossen aus der Stärke der Emissionslinien, wesentlich häufiger stattfinden sollten, eine Ausbeute von annähernd Eins erwarten. In der Tat scheint nach Untersuchung von WILLIAMSON[1]) für den Übergang $1\,S - 2P_{1,2}$ an Kalium die Ausbeute in der Nähe der Anregungsspannung etwa Eins zu betragen. (Die Linie $1S—2P_{1,2}$ wird von Kaliumdampf nach FÜCHTBAUER[2]) etwa 40mal stärker absorbiert als die Linie 2537 vom Hg-Dampf.) Man kann das schließen aus der großen Zahl der sehr ausgesprochenen Maxima, die WILLIAMSON nach der Methode von FRANCK und HERTZ (siehe S. 64, Kurve 22a) für die Resonanzspannung erhält. Darüber hinaus hat WILLIAMSON eine Rechnung angestellt, durch die er auf eine Ausbeute, die scheinbar größer ist als Eins, geführt wird. Die Vernachlässigungen, die zur Durchführung der Rechnung nötig waren, sowie einige Annahmen, die der Wirklichkeit bestimmt nicht entsprechen, dürften für dieses Ergebnis verantwortlich sein.

Auch sehr viel ältere Kurven, die ÅKESSON[3]) in mehratomigen Gasen aufgenommen und die F. H. MAYER[4]) später teilweise be-

[1]) WILLIAMSON, R. C.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 134. 1924.
[2]) FÜCHTBAUER, C.: Vgl. die auf S. 203 genannten Arbeiten.
[3]) ÅKESSON, N.: Lunds Univ. Arsskrift Bd. 12, N. 11. 1916.
[4]) MAYER, F. H.: Heidelberger Dissertation 1920.

stätigt hat, lassen, wenn sie richtig gedeutet sind, auf eine Ausbeute von annähernd Eins schließen. Åkessons Methode besteht in der Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die einen mit sehr verdünntem Gas erfüllten Raum passiert haben. Aus der angenähert bekannten freien Weglänge ergibt sich, daß nur ein Teil der Elektronen Zusammenstöße erlitten hat. Seine Kurven sehen so aus, als ob dieser Teil der Elektronen definierte Geschwindigkeitsverluste bzw. ganzzahlige Multipla dieser Größe erlitten habe und mit dem Rest der Geschwindigkeit in alter Richtung weiterlaufe. Die sich ergebenden Energieverluste lassen sich, soweit die Gase nach anderen Methoden untersucht sind, durchaus nicht mit den sich hierbei ergebenden Anregungsstufen in Einklang bringen, auch kann man bisher nicht verstehen, daß die Moleküle ganzzahlige Multipla einer Anregungsenergie mit großer Häufigkeit aufnehmen sollten. Insofern muß man wohl Åkessons und Mayers Resultate als bisher noch nicht deutbar bezeichnen.

Wiederum in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen sind die Resultate der Ausbeuteuntersuchungen in Edelgasen. Alle Untersuchungen über Anregungsspannungen zeigen, daß die Ausbeute bei ihnen, insbesondere bei Neon äußerst klein ist. Elektronen, die im Neon selbst bei einem kleinen Verhältnis von Feldstärke zu Druck beschleunigt werden, gewinnen Geschwindigkeiten, die bis zur Ionisierungsspannung ansteigen, wie von Holst und Osterhuis[1]) bei Untersuchung der Entladung in Neon gezeigt wurde.

Ein Versuch, quantitativ die Ausbeute und den Gang mit der Geschwindigkeit über einige Zehntel Volt hin in Helium für den Übergang 1^1S--2^3S zu bestimmen, verdanken wir Dymond[2]). Er benutzte dazu eine Modifikation des Verfahrens von G. Hertz zur Messung der ersten Anregungsstufe (siehe S. 74). Während dort die Zahl der Elektronen als Funktion der beschleunigenden Spannung der Primärelektronen gemessen wird, deren Voltgeschwindigkeit zwischen 0 und δ liegt (wobei δ eine sehr kleine Voltgeschwindigkeit darstellt), mißt Dymond in einer Reihe von Kurven die Zahl der Elektronen, deren Geschwindigkeit zwischen 0 und δ, 0 und 2δ, 0 und 3δ ... liegt. Auf diese Weise erhält

[1]) Holst, G. u. Osterhuis, E.: Physica Bd. 1, S. 78. 1921.
[2]) Dymond, E. G.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 107, S. 291. 1925.

er die Zahl der wirksamen Elektronenstöße, deren Energie die Anregungsspannung um die Beträge $\delta, 2\delta, 3\delta, \ldots$ übersteigen. Kennt man ferner (wie bei den obigen Verfahren) die Gesamtzahl der Zusammenstöße, die ein Elektron gegebener Geschwindigkeit bei seinem Durchgang durch das Gas erfährt, so erhält man die Ausbeute. Dymond hat diese Kurve nur 0,5 Volt über die Anregungsspannung verfolgt, um frei von Störungen zu sein, die durch den 0,8 Volt über der ersten Anregungsstufe liegenden zweiten Quantensprung entstehen müssen. Er erhielt diein der Abbildung abgedruckte Kurve.

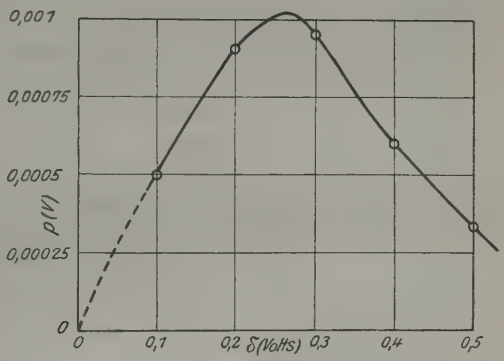


Abb. 46.

Als Ordinate ist die Anregungswahrscheinlichkeit, als Abszisse der Voltbetrag aufgetragen, um den die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen die Anregungsspannung übersteigt. Man hat keinen Grund anzunehmen, daß der Verlauf der Kurve und die Größenordnung der Ausbeute von der Wirklichkeit stark abweichen. Man sieht, wie klein bei der Anregung des metastabilen Zustandes des Edelgases He die Ausbeute ist und wie schnell die Ausbeute mit wachsender Elektronengeschwindigkeit nach dem Maximum wieder absinkt.

Weitere quantitative Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Elektronen, deren kinetische Energie, die zur Anregung nötige nicht wesentlich übersteigt, liegen bisher nicht vor. Dagegen gibt es eine Zahl von Untersuchungen, die für die Anregung durch schnellere Elektronen die relative Übergangswahrscheinlichkeit, also den Gang der Ausbeute mit der Geschwindigkeit abzulesen gestatten. Insbesondere sind hier die Arbeiten von Seeliger und Mitarbeitern[1]) zu nennen, der für

[1]) Seeliger, R.: Ann. d. Phys. Bd. 59, S. 613. 1919; ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 405. 1920; Bd. 4, S. 424. 1921; Bd. 11, S. 197. 1922; Bd. 15, S. 27. 1923; Phys. ZS. Bd. 22, S. 610. 1921. Seeliger, R. u. Schramm, E.:

die Abhängigkeit der Ausbeute den Namen Anregungsfunktion eingeführt hat. Seine Arbeiten schließen an die indirekteren Untersuchungsmethoden an, wie sie insbesondere von Lenard und von Stark und ihren Mitarbeitern schon sehr frühzeitig entwickelt worden sind, sowie an die im Kap. III § 5 zitierten Arbeiten von Gehrcke und Seeliger über die Lichtemission gebremster Kathodenstrahlen. Letztere Untersuchungsmethode ergab bisher, wie oben erwähnt und auch von Seeliger erkannt wurde, wegen der Feldverzerrungen keine genauere Festlegung der Voltgeschwindigkeit, die zu einer bestimmten Spektralemission gehört, aber ermöglicht auf sehr einfache Weise zu zeigen, daß die Ausbeute an Licht für jede einzelne Spektrallinie mit abnehmender Voltgeschwindigkeit über ein Optimum geht, ehe sie allmählich abnimmt. Zu dem gleichen Resultat kam insbesondere für die zweite Nebenserie des Orthoheliums auch schon Rau[1]) (der auch aus seinen ebenfalls durch Raumladung entstellten Resultaten schließt, daß das Maximum nicht sehr weit über der Anregungsspannung liegen könne). In den meisten übrigen Arbeiten untersuchen Seeliger und seine Mitarbeiter die Intensitätsverteilung der einzelnen Spektrallinien im Kathoden-Glimmsaum einer Glimmentladung in Vakuumröhren. Sie gehen dabei von der wohl gut begründeten Auffassung aus, daß die durch den Kathodenfall stark beschleunigten Elektronen auf ihrem Wege durch das Gas allmählich abgebremst werden. Läßt sich also eine Linie in größerer Nähe von der Kathode beobachten als eine andere, so wird die erstere durch schnellere Elektronen angeregt als die letztere. Da alle Spektrallinien, wie die Untersuchung ihrer Intensitätsverteilung im Glimmsaum lehrt, von der Kathode aus gerechnet erst schwach in einer etwas größeren Entfernung stark und in noch größerer wieder schwach emittiert werden, so schließt Seeliger, daß bei einer mittleren Geschwindigkeit der anregenden Elektronen ein Maximum der Ausbeute vorliegen müsse. Die Lage des Maximums und auch Anfang und Beginn der Emission liegen bei den verschiedenen Spektrallinien an verschiedenen Stellen, und zwar scheint im allgemeinen (nach Seeliger) das Maximum bei um so größeren Voltwerten zu liegen, je höher die

ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 93. 1921. Seeliger, R. u. Mierdel, G.: ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 355. 1920; Bd. 5, S. 182. 1921.

[1]) Rau, H.: Sitzber. Phys.-Med. Ges. Würzburg 1919, Nr. 2, S. 20.

Anregungsspannung ist. (Daß es dabei auch wesentlich auf die Art des Überganges und nicht nur auf die Anregungsspannung ankommt, ist oben ausgeführt.) Die Voltwerte, bei denen die maximale Ausbeute liegt, lassen sich nur abschätzen; es ergeben sich Werte in der Größenordnung von 100 Volt. Auffällig scheint, daß einige Spektrallinien, die vom gleichen Anfangsniveau ausgehen, ihr Maximum der Emission nicht an der gleichen Stelle haben. Dieses Resultat läßt vermuten, daß die Übergangswahrscheinlichkeit in SEELIGERS Anordnung durch sekundäre Effekte (z. B. Starkeffekt) wesentlich verändert sein kann.

Zu erwähnen ist, daß SEELIGER selbst an der geschilderten Deutung seiner Resultate neuerdings zweifelhaft geworden ist und meint, daß die Intensitätsverhältnisse der spektralen Emission im Kathodendunkelraum nur unter Hinzunahme von Wiedervereinigungsleuchten sich erklären lassen[1]). Er nähert sich damit einer Ansicht, die von HOLM in einer Zahl von Arbeiten vertreten ist[2]). Aus den auf S. 98 u. 99 angeführten Gründen möchten wir ein Wiedervereinigungsleuchten bei dieser Entladungsform für unwahrscheinlich halten und eher uns der älteren Auffassung von SEELIGER anschließen. Ein näheres Eingehen auf die komplizierten Vorgänge bei der Gasentladung müssen wir, wie verschiedentlich erwähnt, uns versagen.

§ 2. Wahrscheinlichkeit der Ionisierung.

Endlich wenden wir uns zu den Wahrscheinlichkeiten der *Ionisierung* durch Elektronenstoß. Theoretisch wird man auch für diese Elementarprozesse die Anwendbarkeit der oben für Anregungen ausgeführten Korrespondenzbetrachtungen erwarten. Zwar ergibt sich ein Unterschied gegenüber den Anregungen dadurch, daß hier das Elektron beliebige oberhalb einer gewissen Grenze liegende Energiebeträge auf das getroffene Atom bzw. das losgerissene Elektron übertragen kann. Fragt man jedoch zunächst nicht nach der Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung überhaupt, sondern nach der Wahrscheinlichkeit einer Ionisierung mit einem bestimmten Energieverlust des stoßenden Elektrons,

[1]) SEELIGER, R.: Phys. ZS. Bd. 25, S. 56. 1924 und Phys. ZS. Bd. 26, S. 393. 1925.

[2]) Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht Phys. ZS. Bd. 26, S. 412. 1925.

so wird man im wesentlichen die gleichen Verhältnisse zu erwarten haben wie bei den Anregungsstößen. Die gesamte Ionisierungswahrscheinlichkeit ist dann zu erhalten durch Integration der Wahrscheinlichkeiten über alle möglichen Energieverluste. Für einen bestimmten Energieverlust sollte entsprechend dem von den Anregungen bekannten Verhalten ein Maximum in der Nähe der kritischen Spannung eintreten. Damit steht der empirische Befund im Einklang, daß die ausgelösten Sekundärelektronen zum überwiegenden Teile nur kleine Geschwindigkeiten bekommen. Berücksichtigt man, daß die Intensität im Absorptionsspektrum nach Überschreitung der Seriengrenze schnell gegen Null abnimmt, so wird man für die gesamte Ionisierungswahrscheinlichkeit gleichfalls ein Maximum bei kleineren Elektronengeschwindigkeiten (etwa bis höchstens zum Doppelten der Ionisierungsspannung) erwarten. Beobachtet ist in den bislang untersuchten Fällen ein Maximum bei größeren Elektronengeschwindigkeiten, welches dem Maximum der Anregungswahrscheinlichkeiten bei größeren Geschwindigkeiten entsprechen könnte. Ob ein von diesem abgetrenntes Maximum der vermuteten Art bei kleineren Geschwindigkeiten wirklich vorhanden ist, kann nach den vorliegenden experimentellen Untersuchungen wohl noch nicht als entschieden angesehen werden; weitere Untersuchungen scheinen daher erwünscht.

Natürlich darf übrigens die oben gemachte Annahme, daß die Integration der Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß den Intensitäten im kontinuierlichen Absorptionsspektrum zu geschehen habe, nicht ganz wörtlich genommen werden, da das Absorptionsspektrum nur die Anregbarkeit des Dipolmomentes des Atomes wiedergibt. Man wird jedoch auch für die Anregbarkeit der höheren elektrischen Momente ein schnelles Abfallen jenseits der Seriengrenze und somit eine Trennung der beiden Maxima erwarten dürfen. Andererseits könnte freilich diese Trennung ausgefüllt werden, wenn in dem Zwischengebiet die kritischen Potentiale anderer Ionisierungen des Atoms liegen, bei denen dem Atom ein festeres Elektron entrissen wird. In den Beobachtungskurven von Hughes und Klein[1]) sind einige derartige höhere Ionisierungen deutlich zu erkennen. Immerhin scheint es, daß die Wahrschein-

[1]) Hughes, A. L. u. Klein, E.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 450. 1924.

lichkeiten für die Abtrennung der lockeren Elektronen wesentlich größer sind. Genauere Messungen werden wohl einen weniger glatten Verlauf der Kurven erkennen lassen als bis jetzt sichergestellt werden konnte; man kann erwarten, daß die Kurven der Ionisierungswahrscheinlichkeiten (ebenso wie die der freien Weglängen) außer den Hauptmaximis noch eine Reihe schwächerer Maxima oder mindestens Knicke bzw. Wendepunkte besitzen, die höheren Ionisierungen oder gleichwertigen Ionisierungs- und Anregungsprozessen entsprechen. Für Elektronen, deren Geschwindigkeit so groß ist, daß ihre Einwirkung auf die Atome derjenigen von sehr kurzwelligem Licht entspricht, wird man wie bei diesem zu erwarten haben, daß die Elektronen der Atome in erster Näherung wie freie Elektronen reagieren. In der Tat hat schon Lenard[1]) 1904 für die Absorption der Kathodenstrahlen und auf seine Anregung Kossel für die Zahl der pro Wegstrecke ausgelösten Elektronen[2]) gezeigt, daß für leichte Gase schon von 1000 Volt an eine vollkommene Proportionalität mit dem Druck und dem Molekulargewicht des durchstrahlten Gases besteht. Man findet also schon von diesen Geschwindigkeiten wie bei den Untersuchungen über Streuung von Röntgenstrahlen eine Proportionalität zwischen der Zahl der losgelösten Elektronen und der Zahl der Elektronen, die der Einwirkung des Kathodenstrahles ausgesetzt sind; die Bindung der Elektronen kann dabei vernachlässigt werden. Nur Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen fallen aus der Proportionalität heraus (jedes H-Atom wirkt nach Lenard und Kossel viermal stärker als nach der Proportionalbeziehung zu erwarten ist).

Auch die Resultate über die Ionisierungshäufigkeit der langsameren Elektronen und ihren Gang mit der Geschwindigkeit sind schon in den älteren Arbeiten Lenards und seiner Schüler ausführlich enthalten. Lenard selbst wies mit Hilfe der Phosphoreszenz das Vorhandensein eines Maximums in der Ionisationskurve 1903 nach, und konnte 1904 die ungefähre Lage des Maximums in Luft und Kohlensäure bei etwa 300 bis 500 Volt festlegen. Genauere Resultate erhielt Kossel, der die Lage des Maximums in Luft als nahe bei 200 Volt befindlich angibt und als erster Absolutwerte der Ausbeute erhält. Nach ihm führen

[1]) Lenard, Ph.: Ann. d. Phys. Bd. 12, S. 474. 1903; Bd. 15, S. 485. 1904.
[2]) Kossel, W.: Ann. d. Phys. Bd. 37, S. 409. 1912.

von 100 Zusammenstößen, die 200 Voltstrahlen mit Luftmolekülen erleiden, 40 zur Ionisation.

Das Prinzip der Messungen ist bei den älteren und den neueren Untersuchungen praktisch das gleiche. Man erzeugt Elektronen bekannter Geschwindigkeit und bekannter Zahl, läßt sie durch eine Schicht von so verdünntem Gas hindurchgehen, daß nur ein sehr kleiner Teil der Elektronen Zusammenstöße macht und untersucht die Zahl der in dieser Schicht gebildeten positiven Ionen. Die letztere Aufgabe ist schwierig zu erfüllen, ohne durch elektrische Felder die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen überhaupt oder zum mindesten nur wenig zu verändern. Die Verschiedenheit der vorliegenden Untersuchungen besteht vor allem in der Art, wie dieses Problem zu lösen gesucht wird. Keiner der bisherigen Lösungsversuche ist vollkommen und daher sind vor allem die Resultate für kleinere Elektronengeschwindigkeiten noch nicht als sicher anzusehen. — Aus dem gemessenen Strom positiver Ionen wird die Absolutausbeute berechnet, indem die Zahl der Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen oder Molekülen (bzw. die Zahl der Durchquerungen) nach Daten der kinetischen Gastheorie berechnet wird. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. In der folgenden Tabelle sind Resultate der neueren Arbeiten von Maier, Hughes und Klein, Jesse und Compton und Voorhuis zusammengestellt. Unseres Ermessens kommen die Ergebnisse von Mayer und von

Gasart	He	Ne	A	H_2	N_2	CH_{13}	CO	CO_2	Luft	HCl	Hg
Voltwert	—	—	—	125	150	132	125	140	150	—	—[1]
der	147	157	80	74	101	80	—	—	—	—	—[2]
maximalen	140	220	100	—	100	—	120	—	—	—	—[3]
Ionisation	210	340	140	145	175	—	—	—	—	130	135[4]
Maximale	—	—	—	25	28	29	29	45	33	—	—[1]
Ausbeute	11	14	35	21	32	28	—	—	—	—	—[2]
in	11	14,5	37	—	35	—	—	—	—	—	—[3]
Prozenten	21	25	47	29	42	—	—	—	—	56	24[4]

[1]) Mayer, F.: Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 1. 1914.

[2]) Compton, K. T. u. Voorhuis, C. C. von: Phys. Rev. Bd. 26, S. 436. 1925.

Vgl. ferner: Anslow, G. A.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 484. 1925.

[3]) Hughes, A. L. u. Klein, E.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 450. 1924.

[4]) Jesse, W. P.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 208. 1925.

Compton und Voorhuis der Wahrheit wohl am nächsten; ihre Zahlen stimmen auch am besten überein, insoweit sie die gleichen Gase untersucht haben.

Wenn auch im einzelnen noch Unstimmigkeiten vorliegen, so ersieht man doch aus der Tabelle, daß die Ionisation bei allen Gasen eine beträchtliche maximale Ausbeute hat und daß bei allen Gasen ein Maximum zwischen 100 bis 300 Volt vorliegt. Ob bei kleinen Voltwerten ein weiteres Maximum der Ausbeute, wie wir es nach obigen vermuten könnten, sich befindet, läßt sich, wie erwähnt, aus dem vorliegenden Material noch nicht ersehen. Man könnte einen deutlichen Wendepunkt der Kurve, den Compton und Voorhuis bei etwa der doppelten Ionisierungsspannung gefunden haben, als durch ein solches Maximum verursacht ansehen, aber die Autoren selbst glauben, daß er durch eine Unvollkommenkeit der Methode bedingt ist.

Ein einfacher Zusammenhang mit andern Atom- oder Molekülkonstanten läßt sich bisher nicht entnehmen. Für einige Gase gilt noch in der Gegend von 200 Volt die oben erwähnte Proportionalität zwischen Ionisation und Atomnummer, die Found[1]) und Dushman auch bei den kleineren Geschwindigkeiten für allgemeingültig angesehen hatten.

Über die Ausbeute von Elektronenstößen, die zu doppelt geladenen Ionen bzw. zu angeregten Ionen führen, läßt sich quantitativ bisher noch nichts aussagen; über einige qualitative Beobachtungen ist bei der Besprechung der spektroskopischen Messung von Anregungsspannungen gesprochen worden. Auf Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen, die zur Dissoziation unter gleichzeitiger Anregung oder Ionisierung der Zerfallsprodukte führen und auf die Ausbeute solcher Stöße wird später bei Besprechung der Anregung und Ionisierung von Molekülen einzugehen sein.

Fünftes Kapitel.

Umsatz von kinetischer Energie und Wärmeenergie atomarer Gebilde in Anregungsenergie.

In gleicher Weise, wie man durch Lichteinstrahlung oder durch den Stoß von Elektronen Atomen und Molekülen quanten-

[1]) Found, C. G. u. Dushman, S.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 734. 1924.

haft Energie zuführen kann, ist das auch durch den Umsatz von kinetischer Energie der Wärmebewegung bzw. potentieller Energie von Molekülen und Atomen und Ionen in Anregungsenergie bei Zusammenstößen möglich.

§ 1. Stoß positiver Ionen.

Man könnte vermuten, daß der Stoß positiver Ionen neben dem Elektronenstoß am geeignetsten sei, Anregungs- und Ionisierungsarbeiten zu bestimmen, da den Ionen ja ebenfalls wegen ihrer elektrischen Ladung durch elektrische Felder genau dosierbare Werte an kinetischer Energie gegeben werden können. Das Experiment und elementare theoretische Überlegungen zeigen jedoch, daß für den Ionenstoß recht komplizierte Verhältnisse vorliegen. Wir wollen wiederum von der Wirkung der Ionenstrahlen, deren kinetische Energie sehr groß ist, gegenüber der zur Anregung der Quantensprünge verbrauchten, absehen. Das kann um so eher geschehen, da über die Wirkung von Kanalstrahlen und α-Strahlen erschöpfende Monographien vorliegen. Ebenso wollen wir die indirekten Schlüsse aus den Gasentladungen nicht besprechen und nur das allgemeine Resultat erwähnen, daß langsame Ionen in Gasen wesentlich schlechtere Ionisatoren sind als Elektronen.

Es liegen nur sehr wenige direkte Untersuchungen vor, die sich das Ziel gesetzt haben, festzustellen, ob es eine untere Grenze der kinetischen Energie von Ionen gibt, die gerade zur Ionisation bzw. Anregung ausreicht. Zu erwähnen sind Arbeiten von v. Bahr und Franck, Pavlov, Davies und Horton[1]) in denen die Frage nach der Ionisierungsspannung die positiven Ionen durchlaufen haben müssen, um durch Stoß ionisieren zu können, behandelt wird. In den ersten beiden Arbeiten ergibt sich das Resultat, daß die positiven Ionen mit sehr kleiner Ausbeute ionisieren, daß aber eine untere Grenze sich nicht feststellen läßt. Ionisationsprozesse sind noch unterhalb der Ionisierungsspannung der Elektronen für die betr. Gase nachzuweisen. Da die Ionenquelle ein salz-

[1]) Bahr, E. v. u. Franck, J.: Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 16, S. 57. 1914. Pavlov, V. J.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 90, S. 348. 1914. Davies, A. C. u. Horton, F.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 95, S. 333. 1919.

bedeckter bzw. in einigen Fällen auch blanker Pt-Draht war, der schwach geglüht wurde, ist die Art der positiven Ionen dabei unbestimmt, vermutlich lag ein Gemisch verschiedener positiver Ionen vor. Als Meßmethode wurde die Lenardsche Gegenspannungsmethode benutzt (s. Kap. II § 3). Bei den Untersuchungen blieb es übrigens ungewiß, ob die beobachteten negativen Aufladungen durch Ionisation freier Moleküle im Gas oder durch Sekundärstrahlung, die an den getroffenen Metallelektroden ausgelöst war, bedingt war. Allerdings zeigte sich ein Einfluß des Gasdruckes, aber dieser kann auch eine Änderung der Gasbeladung der Elektroden ergeben haben. Für die letztere Möglichkeit sprechen die Resultate von Davies und Horton. Diese Autoren finden bei Beschleunigung von positiven Ionen, die vom Glühdraht kommen, im Heliumgas ebenfalls bei kleinen Geschwindigkeiten einen negativen Strom, von dem sie wahrscheinlich machen, daß er von den Elektroden selbst ausgelöst sei, finden aber bei ca. 20 Volt einen Knick, den sie für die Ionisierungsspannung halten. Offenbar ist jedoch dieser Knick durch die an der Elektrode ausgelösten Elektronen, die durch das Gegenfeld beschleunigt werden, ausgelöst und ist identisch mit der ersten Anregungsspannung des Heliums durch Elektronenstoß.

Nicht viel größer ist die Ausbeute der Untersuchungen über Lichtanregung durch den Stoß langsamer positiver Ionen. Als wesentlich ist nur zu nennen, daß Dempster[1]) mit 5-Voltstrahlen noch Anregung von Lichtemission (die nicht spektral untersucht werden konnte) gefunden hat. Ferner hat Tate[2]) neuerdings das Auftreten von Na-Linien festgestellt, wenn Natriumgas durch den Stoß positiver Quecksilberionen getroffen wird. In dieser Arbeit liegt insofern ein Fortschritt, als mit einer wohl definierten Ionenart gearbeitet wurde. Theoretisch haben sich E. v. Bahr und Franck[3]), Franck[4]), Joos und Kulenkampf[5]) und Franck[6])

[1]) Dempster, A. J.: Phys. Rev. Bd. 8, S. 652. 1916.

[2]) Tate, J. T.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 293. 1924.

[3]) Bahr, E. v. u. Franck, J.: Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 16, S. 57. 1914. Pavlov, V. J.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 90, S. 348. 1914. Davies, A. C. u. Horton, F., Proc. Roy. Soc. London A Bd. 95, S. 333. 1919.

[4]) Franck, J.: Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. Bd. 3, S. 29. 1922.

[5]) Joos, G. u. Kulenkampf, H.: Phys. ZS. Bd. 25, S. 258. 1924.

[6]) Franck, J.: ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 312. 1924.

mit dieser Frage befaßt. In diesen Arbeiten wird darauf hingewiesen, daß man naturgemäß beim Zusammenstoß von Ionen mit Massen gleicher Größenordnung nicht erwarten darf, daß die ganze kinetische Energie zur Ionisation bzw. Anregung verwendet werden kann, wie das beim Elektronenstoß wegen seiner dem Atom gegenüber zu vernachlässigenden Masse ohne weiteres möglich ist. Nimmt man nur auf die Massen (und nicht auf die sonstigen Eigenschaften des Atoms) Rücksicht, so sollte bei zentralem Stoß und Auftreffen des Ions auf ein Atom gleicher Masse die kinetische Mindestenergie doppelt so groß sein als diejenige, die beim Elektron zur Ionisation ausreicht. Franck weist ferner darauf hin, daß man annehmen müsse, daß beim Ionisationsakt das abgetrennte Elektron so schnell in sehr große Entfernung gebracht wird, daß die schweren Massen des stoßenden und des neugebildeten Ions während der Sprungzeit des Elektrons ihre Lage zueinander praktisch nicht ändern. Danach sollte es unmöglich sein, den Ionisierungsprozeß beim Ionenstoß so zu führen, daß die beiden Ionen und das Elektron nach dem Stoß in unendlichem Abstand relativ zu einander ruhen, vielmehr sollte das Elektron in bezug auf die Schwerpunktsbewegung der Ionen ruhen, nicht aber die Ionen in bezug aufeinander. Berücksichtigt man die gegenseitige Polarisation der Ionen, so sollte das stoßende Ion eine kinetische Energie fast gleich dem dreifachen der Ionisierungsarbeit vor dem Stoß besitzen müssen. Läßt man den unwahrscheinlichen Fall zu, daß ein Ion in einem zentralen Stoß einem vorher ruhenden Atom seine ganze kinetische Energie überträgt, und daß dieses wieder zentral ein Atom gleicher Masse trifft und es ionisiert, so würde $\frac{1}{2}\, mv^2 = 2\, J$ ausreichen, wo J die Ionisierungsspannung ist. Noch unwahrscheinlicher, aber theoretisch denkbar ist es, daß ein Ion ein getroffenes Atom durch zentralen Stoß anregt, und daß dieses nunmehr mit kinetischer Energie und Anregungsenergie ein weiteres Atom ionisiert. In diesem Falle würde man im Optimum mit $\frac{1}{2}\, mv^2 = 1\frac{2}{3}\, J$ bzw., wenn man die Stoßkette noch mehr verlängert, in der Grenze mit etwa $1\frac{1}{2}\, J$ auskommen. Auch für anregende Stöße lassen sich natürlich diese elementaren Überlegungen ausführen. Für die meisten der oben erwähnten Versuche sind sie jedoch nicht gültig, da dort Ionen nicht mit den Atomen der gleichen Art zusammenstoßen. Daß in diesem Falle außer der kinetischen

Energie noch andere Energiequellen in Frage kommen müssen, um die erhaltenen Resultate zu ergeben, haben schon v. Bahr und Franck betont. Franck weist in den neueren Arbeiten auf den Fall hin, daß ein Ion, das aus einem schwer ionisierenden Atom entstanden ist, mit einem leicht ionisierbaren Atom zusammenstößt. Dann steht außer der kinetischen Energie auch noch die Differenz der Ionisierungsarbeiten als potentielle Energie zur Verfügung. Z. B. könnte ein Heliumatom, das mit verschwindend kleiner kinetischer Energie ein Zäsiumatom trifft, diesem ein Elektron entreißen und dieses auf einer höheren Quantenbahn binden. Die Strahlung des angeregten Heliums könnte dann ein zweites Zäsiumatom ionisieren oder das angeregte He-Atom könnte auch durch einen Stoß zweiter Art ein weiteres Zäsiumatom ionisieren. Ein solcher Prozeß wäre ganz ähnlich wie der, den Holst und Osterhuis[1]) für das Auslösen von Elektronen beim Auftreffen von positiven Ionen auf die Elektroden vermuten. Analoge Prozesse müssen auch eine Rolle spielen bei Anregung von Atomen durch den Stoß positiver Ionen. Die Erörterungen mögen genügen, um zu zeigen, daß auch vom Standpunkt der Theorie aus unter den bei den meisten Versuchen vorliegenden Bedingungen keine scharfe Grenzgeschwindigkeit für Ionisation und Anregung durch Stoß positiver Ionen zu erwarten ist. Saubere Verhältnisse sind nur zu erzielen, wenn die positiven Ionen aus den gleichen Atomen entstanden sind wie diejenigen, die sie stoßen. Unter diesen Bedingungen wird man aber schwer eine so reiche Ionenquelle finden, daß man die äußerst unwahrscheinlichen Fälle der mehrfach zentralen Stöße realisieren kann; besonders wenn man jede störenden Nebeneffekte (Einwirkung von Lichtstrahlung, Raumladungseinflüsse usw.) vermeiden will. Bei dieser Sachlage wird man vorerst sicherere Schlüsse ziehen können aus dem Umsatz von Energie der Temperaturbewegung in diejenige der Quantensprünge, selbst wenn man dabei auf die bequeme Anwendung der Beschleunigung durch elektrische Felder verzichten muß und wegen der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung keine scharfen Grenzen bestimmen kann.

§ 2. Temperaturanregung und Temperaturionisation.

Den theoretisch einfachsten Fall wird man vor sich haben, wenn man Zusammenstöße einatomiger Gase, die nicht miteinander

[1]) Holst, G. u. Osterhuis, E.: Physica Bd. 4, S. 375. 1924.

chemisch reagieren, betrachtet, da für diese nur der Umsatz von Translationsenergie in Anregungsenergie in Frage kommt. Vergleicht man die mittlere Energie der Wärmebewegung mit den oben ermittelten Anregungs- und Ionisierungsarbeiten einatomiger Gase und Dämpfe, so ergibt sich, daß nur für eine Anzahl von Metalldämpfen die Temperaturen im Laboratorium gut erreichbar scheinen, bei denen die Relativenergie bei Zusammenstößen in einer genügenden Zahl von Fällen zur Anregung von lichtemittierenden Quantenübergängen ausreicht. Das mag aus den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlen hervorgehen. In der Tat ist, wie wir

Temperatur in Celsius	Mittlere Energie der Translationsbewegung		Zahl der Stöße pro sec, die mit einer Relativenergie $>$ als 3 Volt erfolgen[1].
	in Volt	in kcal pro Mol	
15°	0,03	0,71	$z \cdot 5. \cdot 10^{-61}$
1000°	0,14	3,1	$z \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-13}$
2000°	0,24	5,5	$z \cdot 7{,}4 \cdot 10^{-6}$
3000°	0,35	8,0	$z \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-4}$
4000°	0,45	10,4	$z \cdot 2. \cdot 10^{-3}$

weiter unten zu besprechen haben, auch nur bei diesen Metalldämpfen unter wirklich sauberen Bedingungen Temperaturleuchten beobachtet. Bei dieser Sachlage scheint es verständlich, daß bis vor wenigen Jahren der Streit darüber, ob man überhaupt ein Temperaturleuchten von Gasen erzeugen könne, nicht zur Ruhe kam. Wir möchten hier keine längere historische Darstellung dieser Kontroverse geben, sondern nur wenige Hauptzüge kurz streifen. Einer der hauptsächlichsten Gegner der Annahme des Temperaturleuchtens der Gase war Pringsheim[2]), der besonders in wertvollen Arbeiten 1892 bis 1894 nachwies, daß bis dahin kein Fall beobachtet war, in dem mit Sicherheit

[1]) Berechnet nach der Gleichung $n = z\left(\frac{Q}{kT} + 1\right) e^{-\frac{Q}{kT}}$. In der Gleichung bedeutet z die mittlere Stoßzahl pro sec, Q die Anregungsarbeit. Die Zahl n ist naturgemäß nicht identisch mit der Zahl n' der wirklich stattfindenden Anregungsprozesse, die die Energie Q verbrauchen, vielmehr ist $n \cdot c = n'$, wo c den Ausbeutefaktor bedeutet, der im allgemeinen $\ll 1$ ist.

[2]) Pringsheim, E.: Ann. d. Physik Bd. 45, S. 428. 1892; Bd. 49, S. 347. 1893; Bd. 51, S. 441. 1894.

nur die Temperatur für das Leuchten der Gase verantwortlich zu machen sei. Insbesondere das Leuchten der Flamme erklärte er durch chemische Reaktionen, wie wir jetzt sagen würden, durch Chemiluminiszenz (siehe die ausführlichere Besprechung der Chemiluminiszenz im Schlußkapitel). PRINGSHEIM hat nur insofern recht behalten, als beim Flammenleuchten in der Tat die Chemiluminiszenz auch eine Rolle spielt. Die alleinige Ursache des Leuchtprozesses stellt sie jedoch nur bei Flammen sehr tiefer Temperatur dar, wie etwa in der PRINGSHEIMschen sehr kalten Schwefelkohlenstofflamme (wenig Schwefelkohlenstoff mit viel Luft) die bei 150° C brennt und Licht über das ganze sichtbare Spektrum aussendet. Bei Flammen höherer Temperatur ist der Hauptprozeß der Lichtanregung und der Ionisation unzweifelhaft durch die Temperatur bedingt, wobei man jedoch nicht aus dem Auge lassen darf, daß die hier herrschenden Bedingungen (chemische Reaktionen, insbesondere Molekülbildung und -zerfall, stark schwingende und rotierende Moleküle) von den oben erwähnten einfachsten Bedingungen des Temperaturleuchtens einatomiger nicht reagierender Gase weit entfernt sind[1]). Infolgedessen wird man nur unter besonders günstigen Bedingungen erwarten können, eine Übereinstimmung der Intensität einer Spektrallinie mit der Intensität der schwarzen Strahlung für diese Frequenz bei der betreffenden Temperatur zu finden. Nach H. SCHMIDT[2]) kann z. B. für gewisse ultrarote Kohlensäurebanden in heißen Flammen eine Übereinstimmung bis auf 30°, nach H. KOHN[3]) für die *D*-Linien in der Bunsenflamme bis auf $\pm$ 10° erreicht werden. Wir führen aus dem weiteren unabsehbar großen spektroskopischen Material über das Leuchten der Flammen nur einige Untersuchungen an, die sich mit der Abhängigkeit der *Anregung der Anfangszustände der Emission* von der Temperatur befassen. In der sogenannten nichtleuchtenden Bunsenflamme befinden sich der Hauptsache nach sehr schwer anregbare Gase. Auffällige spektrale Emissionen ergeben daher bekanntermaßen erst Zusätze von leicht anregbaren

[1]) Siehe hierzu die Diskussionsbemerkung von LADENBURG, R. und SENFTLEBEN, H.: Naturwissensch. Bd. 11, S. 1013. 1923 gegenüber GERLACH, W.: ebendort Bd. 11, S. 782. 1923.

[2]) SCHMIDT, H.: Berl. Dissertation 1909. Ann. d. Phys. Bd. 29, S. 1027. 1909.

[3]) KOHN, H.: Ann. d. Phys. Bd. 44, S. 749. 1914. Daselbst weitere ausführliche Literaturangaben.

Metallen, die auch gleichzeitig das relativ schwache Leitvermögen der reinen Flamme ungeheuer verstärken. McLennan und Thomson[1]), sowie McLennan und Ireton[2]) haben, wie schon erwähnt, gezeigt, daß in einer normalen Bunsenflamme von den Elementen Hg, Zn, Cd die Resonanzlinie $1\,^1S - 2\,^3P_1$ auftritt. Bei Zn, Cd und Mg treten außerdem auch die andere Resonanzlinie $1\,^1S - 2^1P$ auf. Entsprechend beobachten sie bei Zumischung von Thalliumsalz die Linien $2^2P_1 - 1^2S$ und $2^2P_2 - 1^2S$, d. h. wiederum die Grundlinien, die von den niedrigsten Niveaus des Dublettsystems zu erreichen sind. Zusammenfassend sieht man, daß in der normalen Bunsenflamme Quantensprünge bis zu einem Betrage von etwa 5 Volt noch optisch nachzuweisen sind. Daß von den leichter anregbaren Alkalien in der normalen Bunsenflamme eine ganze Zahl von Linien zu erhalten sind, ist lange bekannt und stimmt gut in das Bild. Die bei Alkalien und Erdalkalien in der Flamme bei Variation der Temperatur auftretenden Linien hat systematisch Müller[3]) untersucht, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß die Konzentration des Salzes konstant gehalten und immer im gleichen Teile der Flamme beobachtet wurde. Er erhielt, um ein Beispiel zu geben, in der Bunsenflamme an einer Stelle, die ca. 1550° C besaß bei Einführung von Alkalien oder ihren Salzen vom Li nur die Resonanzlinie, bei K die zwei Linien, die am leichtesten anzuregen sind, bei Rb 3 Linien, bei Cs 5 Linien. Ein Blick auf die Serienschemata der Alkalien zeigt, daß dies Ergebnis nach den Anregungsniveaus der Alkalien zu erwarten ist. Geht man vom Bunsenbrenner zum Leuchtgasluftgebläse mit einer Temperatur von etwa 1900° bzw. zum Leuchtgassauerstoffgebläse mit 2100° über, so kommen entsprechend der Lage im Serienschema immer weitere Spektrallinien hinzu. Bei den Erdalkalimetallen, deren Ionen leicht anregbar sind, beobachtet Müller in den Gebläseflammen und in der Knallgasflamme auch die Resonanzlinien der einwertigen Ionen.

Das Auftreten von Ionen selbst macht sich in den Flammen, wie erwähnt, durch eine um so stärkere Vermehrung der Leitfähigkeit geltend, je kleiner die Ionisierungsspannung des zu-

[1]) McLennan, J. C. u. Thomson, A.: Proc. Roy. Soc. A. Bd. 12, S. 584. 1916.

[2]) McLennan, J. C. u. Ireton, H. C. J.: Phil. Mag. Bd. 36, S. 461. 1918.

[3]) Müller, F. H.: Göttinger Dissertation 1921.

gesetzten Metalles ist. Die Literatur über Flammenleitung ist wiederum sehr groß, wir weisen wegen ihrer z. B. auf das Kapitel Flammenleitung des Marxschen Handbuches hin. Hier genügt die Erwähnung einiger Grundtatsachen, deren Kenntnis man besonders Arhenius, Lenard, H. A. Wilson, Moreau, Marx und anderen dankt. In den normalen salzgetränkten Flammen wird der Strom praktisch nur durch freie Elektronen getragen, während die positiven Ionen wegen ihrer geringen Beweglichkeit für den Stromtransport nur eine geringe Rolle spielen. Das Leitvermögen ist nur von der Natur des Kations (und zwar von seiner Ionisierungsspannung), nicht von der Natur des Anions abhängig. Diese Tatsache spricht entweder für völligen Zerfall der Salze in freie Atome, oder dafür, daß die Metallatome zum Teil frei sind und zum Teil sich in Oxyde in der Flamme umgesetzt haben (s. z. B. H. A. Wilson, Ladenburg u. Senftleben). In sauerstoffreicheren Flammen muß letzterer Vorgang bestimmt vorliegen, da Senftleben[1]) durch Dispersionsuntersuchungen an den *D*-Linien gezeigt hat, daß die Zahl der Na-Atome im Normalzustande mit wachsender Temperatur zunimmt, wenn die Menge des zugeführten Salzes konstant ist.

Aus der Messung des Leitvermögens kann man bei Anwendung gewisser Vorsichtsmaßregeln die Zahl der in der Volumeneinheit vorhandenen Elektronen berechnen[2]), Es mag im ersten Moment auffällig sein, daß bei Zusatz von Metallen, bei denen unter den herrschenden Bedingungen nur die am leichtesten anregbaren Spektrallinien auftreten, trotzdem eine starke Leitfähigkeit, also Ionisation vorhanden ist. Das ist einmal daran gelegen, daß die elektrischen Meßmethoden wesentlich empfindlicher sind als die optischen; außerdem sind aber in der Tat bei hinreichend kleinem Partialdruck des Gases, welches zum Teil ionisiert wird, sehr viel mehr ionisierte als angeregte Atome vorhanden. Denn die Anzahl der vorhandenen Ionen kann natürlich nicht wie die der angeregten Atome aus der Formel $n = n_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ berechnet werden. Vielmehr ist sie zu erhalten, indem man nach dem Vorgang von Eggert[3]) die thermodynamischen

[1]) Senftleben, H.: Ann. d. Phys. Bd. 47, S. 949. 1915.
[2]) Siehe Wilson, H. A.: Phil. Trans. Roy. Soc. Ser, A Bd. 216, S. 63. 1915.
[3]) Eggert, J.: Phys. ZS. Bd. 20, S. 570. 1919.

Dissoziationsgleichungen auf den thermischen Ionisationsprozeß anwendet, wobei in die Gleichung statt der chemischen Wärmetönung die Ionisierungsarbeit eingesetzt wird. Die chemische Konstante des Elektronengases wird dabei als ebenso groß angenommen, wie die eines gewöhnlichen einatomigen Gases mit entsprechendem Atomgewicht. Diese Annahme ist übrigens nach v. Laue[1]) mit direkten experimentellen Erfahrungen (Glühelektronenemissionen) im Einklang.

Wir wollen voraussetzen, daß nur *einfache* Ionisierung der Atome wesentlich in Frage kommt, und daß nur ein einziges leicht ionisierbares Gas in der Flamme vorhanden ist. Wenn dann x denjenigen Bruchteil der Atome bezeichnet, welche ionisiert sind, während P die Summe der Partialdrucke der Atome und Ionen des Metalldampfes und der abgespaltenen Elektronen ist, so läßt sich das Ergebnis dieser Anwendung schreiben als:

$$\frac{x^2 P}{1 - x^2} = (2 \pi m)^{\frac{3}{2}} (k T)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k T}};$$

(m Elektronenmasse; k Boltzmannsche Konstante; T absolute Temperatur; ε Ionisierungsenergie).

Wie man sieht, kann der Bruchteil x für irgendeine Temperatur T auch bei großer Ionisierungsspannung ε noch beliebig groß werden, wenn P klein ist, d. h. wenn das Gas sich über einen großen Raum ausbreitet. Diese Anwendung der Eggertschen Methode auf die einfache Ionisierung ist von Saha[2]) gemacht worden. Eggert selbst hat in seiner Arbeit einen Sonderfall *vielfacher* Ionisierung genauer untersucht, um eine Begründung für einige Annahmen der Eddingtonschen Theorie der Sterne zu gewinnen.

Übrigens ist in der Ableitung der Sahaschen Formel der Umstand nicht berücksichtigt worden, daß das neutrale Atom und das Ion in verschiedenen Anregungszuständen auftreten können. Fowler[3]) hat eine Verallgemeinerung der Formel unter Berücksichtigung der verschiedenen Anregungszustände des Atoms angegeben. Die Mitberücksichtigung der Anregungszustände des *Ions* ist von Milne[4]) durchgeführt. Die Anwendung dieser

[1]) Laue, M. v.: Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. Bd. 15, S. 257. 1918.
[2]) Saha, M. N.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 478. 1920; ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 40. 1921.
[3]) Fowler, R. H.: Phil. Mag. Bd. 45, S. 1. 1923.
[4]) Milne, E. A.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 547. 1925.

Formeln wird unter Umständen dadurch erschwert, daß sich bezüglich der statistischen Gewichte der hoch angeregten Zustände gewisse Schwierigkeiten[1]) ergeben.

Durch Anwendung dieser Theorie auf das Leitvermögen von Flammen (offenbar sauerstoffarmen Flammen, da das Resultat für völlige Abdissoziation der Metallatome spricht) ist es Noyes und Wilson[2]) gelungen, die Ionisierungsarbeiten der Alkalimetallatome in sehr guter Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Werten zu berechnen, wie folgende Tabelle lehrt.

Metall	1 *S* aus der Flammenleitung	Ionisierungspannung aus der $h\nu$-Beziehung
Cs	4 Volt	3,87 Volt
Rb	4,26 „	4,15 „
K	4,35 „	4,32 „
Na	— „	5,11 „
Li	5,46 „	5,36 „

Man sieht daraus, daß trotz der mancherlei sekundären Prozesse in der Flamme nicht daran zu zweifeln ist, daß Leuchten und Ionisation der Hauptsache nach durch Temperatureinflüsse zu erklären sind.

Unter sauberen Bedingungen ist Temperaturleuchten der Alkalimetalle anscheinend zuerst von Pringsheim[3]) beobachtet (wenn der Verfasser auch selbst an chemische Einflüsse geringer Verunreinigungen denkt). Er beobachtet im elektrischen Ofen unter zum mindesten fast vollständigem Ausschluß von Verunreinigungen das Auftreten der Resonanzlinien der Alkalien bei entsprechenden Temperaturen. Noch sauberer ist von Gibson[4]) das Temperaturleuchten des Thalliumdampfes beobachtet worden; er wies für die grüne Thalliumlinie nach, daß bei 1350—1450° C die Stärke der Linie mit der Intensität der Strahlung gleicher Wellenlänge eines schwarzen Körpers, der sich auf gleicher Temperatur

[1]) Herzfeld, K. F.: Ann. d. Physik Bd. 51, S. 261. 1916. Becker, R.: Z. f. Phys. Bd. 18, S. 325. 1923. Fermi, E.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 54. 1924. Planck, M.: Ann. d. Phys. Bd. 75, S. 673. 1924. Urey, H. C.: Astroph. J. Bd. 59, S. 1. 1924.

[2]) Noyes, A. W. u. Wilson, H. A.: Astroph. J. Bd. 57, S. 20. 1923.

[3]) A. a. O. Fußnote 2, S. 192.

[4]) Gibson, G. E.: Phys. ZS. Bd. 12, S. 1145. 1911. Breslauer Dissertation 1911.

befindet, übereinstimmt. Besonders ausführlich hat dann KING[1]) das Temperaturleuchten einer großen Reihe von Metallen in seinen bekannten Untersuchungen der Ofenspektren (elektr. Ofen) untersucht. Das allmähliche Auftreten der verschiedenen Spektrallinien mit wachsender Temperatur hat sich als wertvolles Mittel zu ihrer Einordnung in das Serienschema bewährt, nachdem mit Elementen, bei denen das Serienspektrum schon geordnet war, Erfahrungen gesammelt waren. KING hat eine empirische Einteilung in Temperaturklassen gegeben; je niedriger die Klasse ist, der die betr. Spektrallinie angehört, um so kleiner ist die Anregungsspannung. Die neueren Untersuchungen beziehen sich vor allem auf schwer flüchtige Metalle, deren Untersuchung nach den übrigen Methoden zur Festlegung der Anregungsenergien nicht möglich ist. Da besonders wegen der verschiedenen Dampfdrucke und der verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeit der verschiedenen Atomsorten nur die Reihenfolge der Anregungsniveaus und nicht ihr Betrag selbst abgeschätzt werden kann, so mögen diese allgemeinen Angaben genügen. Ein von HEMSALECH[2]) gegen die KINGschen Untersuchungen erhobener Einwand, daß das elektrische Potentialgefälle längs der Ofenwand eine Anregung der Quantensprünge durch elektrisch beschleunigte Elektronen ergeben könne, scheint zum mindesten nicht das wesentliche zu treffen, wenn auch Störungen durch diesen Effekt vorkommen können.

Angaben über Temperaturleuchten von Molekülen liegen bisher praktisch gar nicht vor. Als einziges, aber umstrittenes Beispiel ist die Emission der Jodmoleküle oberhalb 550° C zu nennen[3]); ob es sich dabei um reines Temperaturleuchten handelt, oder ob die Chemiluminiszenz eine Rolle spielt, ist schon in einer Reihe älterer Arbeiten (PRINGSHEIM, EBERT, KAYSER, SMITHELS) diskutiert und ist auch jetzt noch nicht sichergestellt[4]). Wir kommen bei Besprechung der Chemiluminiszenz auf diese Frage zurück.

Die Hauptentwicklung hat die Untersuchung der Temperaturanregung von Quantensprüngen neuerdings auf astrophysikalischem Gebiete genommen, nachdem EGGERT die Gesetze der

[1]) KING, A. S.: Zahlreiche Arbeiten insbesondere im Astroph. J.
[2]) HEMSALECH, G. A.: Phil. Mag. Bd. 39, S. 241. Bd. 40, 296, 1920.
[3]) Siehe z. B. KONEN, H.: Ann. d. Phys. Bd. 65, S. 257. 1918.
[4]) Siehe DYMOND, E. G.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925.

Dissoziation auf die Ionisierungsprozesse angewandt und Saha sie zu einer Theorie des Leuchtens in den Sternatmosphären benutzt und ausgedehnt hat.

Sechstes Kapitel.

Umsatz von Anregungsenergie.

§ 1. Natürliche Lebensdauer.

In den vorangehenden Kapiteln haben wir die Anregung von Atomen durch Stöße von Elektronen und atomaren Gebilden besprochen; wir wollen uns nun mit dem weiteren Schicksal der angeregten Atome beschäftigen.

Der denkbar einfachste Fall ist der, daß das angeregte Atom, ohne nochmals durch äußere Kräfte beeinflußt zu werden, unter spontaner Strahlungsemission in den Grundzustand zurückkehrt. Nach der klassischen Theorie würde ein Elektron, das wie ein harmonischer Oszillator schwingt, durch Ausstrahlung seine Schwingungsenergie stetig verlieren, und zwar ergibt sich ein *exponentielles Abklingen* mit der Zeit; ist zur Zeit $t = 0$ die Energie des Oszillators gleich ε_0, so ist sie für $t = 0$ gleich

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \, e^{-\frac{t}{\tau}}$$

mit der Abklingungszeit

$$\tau = \frac{3}{8\,\pi^2} \cdot \frac{c\,m\,\lambda^2}{e^2}$$

(e Ladung, m Masse des Elektrons, c Lichtgeschwindigkeit, λ Wellenlänge des emittierten Lichtes). Quantentheoretisch nimmt die Energie jedes einzelnen Oszillators unstetig ab; betrachten wir jedoch die Gesamtenergie vieler angeregter Oszillatoren, die sich in dem nächst dem Grundzustand tiefsten Anregungszustande befinden, also bei einem Emissionssprung ihre gesamte Energie verlieren, so wird diese Gesamtenergie wiederum ein exponentielles Abklingen zeigen auf Grund der schon in der Einleitung erwähnten Einsteinschen Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit eines spontanen Quantensprunges *von der Zeit unabhängig* in jedem Augenblick dieselbe ist. Daraus folgt das exponentielle Abklingen der Anzahl der angeregten Oszillatoren und folglich der damit proportionalen Gesamtenergie in bekannter Weise ebenso wie das

exponentielle Verschwinden radioaktiver Stoffe aus der gleichen Annahme für die Wahrscheinlichkeit eines Zerfallsprozesses.

Stern und Volmer[1]) haben eine theoretische Abschätzung für die spontane Übergangswahrscheinlichkeit des harmonischen Oszillators im ersten Anregungszustand gegeben, indem sie das Bohrsche Korrespondenzprinzip zum ersten Male nicht nur auf die relativen Wahrscheinlichkeiten verschiedener von einem Zustand aus möglicher Übergänge bzw. auf die entsprechenden relativen Strahlungsintensitäten anwandten, sondern auch auf die *Absolutwerte* der Intensitäten. Es soll nach Stern und Volmer die *mittlere Verweilzeit* oder *Lebensdauer* eines Oszillators im ersten Anregungszustande (angenähert) gleich der klassischen Abklingungszeit τ sein. Es muß übrigens betont werden, daß diese Abschätzung nur für den *ersten* Anregungszustand des harmonischen Oszillators gilt. Die mittlere Lebensdauer des zweiten Anregungszustandes ist nur $^1/_2$, die des n-ten nur $1/n$ mal so groß wie die des ersten. Trotzdem bleibt für die tiefsten Anregungszustände wenigstens die Größenordnung der Verweilzeit dieselbe und man wird eine ähnliche Größenordnung auch für die tiefsten Anregungszustände der *Atome* erwarten — obwohl natürlich, wenn das Elektron nicht harmonisch schwingt, sondern in Kreisen oder Ellipsen einen Kern umläuft, verwickeltere Verhältnisse eintreten — insbesondere auch wegen der Möglichkeiten verschiedener Übergänge vom gleichen Anregungszustande aus. Die von Stern und Volmer so berechnete Größenordnung der Verweilzeit ist für optische Frequenzen

$$\tau = 10^{-8}\,\text{sec};$$

sie stimmt in der Tat überein mit der Größenordnung verschiedener experimentell bestimmter Werte. Stern und Volmer konnten bereits selbst eine Übereinstimmung wahrscheinlich machen vermittels einer Durchrechnung experimenteller Angaben von Wood und Speas[2]).

Eine unmittelbare Messung der Abklingung angeregter Atome hat Wien[3]) durchgeführt. Die in der Ausführung schwierige Unter-

[1]) Stern, O. u. Volmer, M.: Phys. ZS. Bd. 20, S. 183. 1919.

[2]) Wood, A. W. u. Speas: Wir kommen auf diese Untersuchungen bei Besprechung der Ergebnisse der Stöße zweiter Art zurück.

[3]) Wien, W.: Ann. d. Physik Bd. 60, S. 597. 1919; Bd. 66, S. 229. 1921; Bd. 73, S. 483. 1924; Bd. 76, S. 109. 1925.

suchung ist im Prinzip sehr einfach: Ein leuchtendes Kanalstrahlenbündel tritt durch eine feine Öffnung in einen stark evakuierten Raum, in welchem die Atome keine neuen Zusammenstöße und keine neuen Anregungen mehr erleiden. Das Leuchten rührt also von solchen Atomen her, welche in angeregtem Zustande in den Beobachtungsraum eingetreten sind und an der betreffenden Stelle des Strahlenbündels spontan emittieren. Die Geschwindigkeit der Atome ist groß genug, um über eine Strecke von mehreren Zentimetern ein beobachtbares Leuchten zu erzeugen, das längs des Strahles exponentiell abnimmt. Die Tabelle gibt die in den letzten Untersuchungen Wiens gefundenen Abklingungskonstanten (reziproke Werte der mittleren Lebensdauern τ) der emittierenden Zustände.

Element	Linie	Abklingungskonstante des emittierenden Zustandes
H	H_α	$5{,}40 \cdot 10^7$
	H_β	$4{,}35 \cdot 10^7$; $5{,}40 \cdot 10^7$
	H_γ	$4{,}35 \cdot 10^7$ $5{,}40 \cdot 10^7$
He	λ 447,85	$5{,}50 \cdot 10^7$
Hg	$2\,^3P_1 - 2\,^3S$ λ 4358,3	$1{,}02 \cdot 10^7$
	$1\,^1S - 2\,^3P_1$ λ 2536	

Weitere Messungen sind von Kerschbaum[1]) gemacht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Linie	Abklingungskonstante des emittierenden Zustands
H	H_β	$5{,}54 \cdot 10^7$
Li	$\lambda = 6708$ $1\,S - 2\,P_{1,2}$	$1{,}54 \cdot 10^7$
Na	$\left\{\begin{matrix}\lambda = 5890\\ \lambda = 5896\end{matrix}\right\}$ $1\,S - 2\,P_{1,2}$	$2{,}70 \cdot 10^7$
O_2	Bogenlinie	$0{,}67 \cdot 10^7$
O_2^+	Funkenlinie	$6{,}54 \cdot 10^7$
N_2	Bogenlinie	$1{,}06 \cdot 10^7$
N_2	Funkenlinie	$7{,}40 \cdot 10^7$

Dempster[2]) hat bei ähnlichen Versuchen in Wasserstoff außer einer Abklingung, die mit der Wienschen übereinstimmt, über-

[1]) Kerschbaum, H.: Ann. d. Phys. Bd. 79, S. 465. 1926.
[2]) Dempster, A. J.: Astroph. J. Bd. 57, S. 193. 1923.

lagert auch ein, wenn überhaupt, sehr viel langsamer abklingendes Leuchten aufgefunden. Die Möglichkeit, daß dieses Leuchten durch *Neuanregung* im hoch evakuierten Raum infolge von Zusammenstößen mit den dort noch zurück gebliebenen Gasmolekülen erzeugt sei, glaubte Dempster ausschließen zu können. Es nahm nämlich bei Herabsetzung des Restdruckes in diesem Raum die Intensität des fraglichen Leuchtens zwar ab, aber *weniger* als proportional mit der Verminderung des Gasdruckes. Es scheint uns jedoch nicht sicher, daß bei dieser Veränderung des Gasdruckes in der Anordnung von Dempster die Stärke des Kanalstrahlenbündels selbst unverändert geblieben ist; ohne eine Sicherstellung dieser Konstanz bzw. Reduktion eine der beobachteten Lichtstärken auf gleiche Kanalstrahlintensitäten ist natürlich die Dempstersche Beweisführung nicht zuverlässig.

Andere Bestimmungen von Übergangswahrscheinlichkeiten gründen sich auf die Messung von *Dispersions-* und *Absorptionskonstanten*. Aus Formel (11) der Einleitung (S. 8) entnimmt man: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom von einem Zustand zu einem höheren Zustand durch Absorption von Strahlen übergeht, ist gegeben durch einen Ausdruck $B\varrho_\nu$, wo ϱ_ν die Strahlungsdichte des auftreffenden Lichtes für die betreffende Frequenz ν und B eine für den Übergang charakteristische Konstante ist. Dann ist die Wahrscheinlichkeit für einen *spontanen* Sprung vom oberen Zustand zurück zum Ausgangszustand gleich

$$A = B\alpha\nu^3, \quad \alpha = \frac{8\pi h}{c^3}.$$

Man kann also, wenn man B empirisch bestimmt hat, die Wahrscheinlichkeit A des spontanen Sprunges sofort berechnen. Was die Dispersion betrifft, so ist, wie in der Einleitung erläutert, zu unterscheiden zwischen einer Zerstreuung des Lichtes, bei welcher seine Frequenz ungeändert bleibt (abgesehen von der im allgemeinen unmeßbar kleinen Änderung, die dem Comptoneffekt entspricht), und einer solchen mit Änderung der Frequenz. Im ersteren Falle hat man sich vorzustellen, daß die einzelnen Elementarakte der Zerstreuung in „Zusammenstößen" der Lichtquanten mit den zerstreuenden Atomen bestehen, wobei die Lichtquanten aus ihrer Richtung abgelenkt werden, ohne daß das Atom seinen stationären Zustand ändert. Im zweiten Fall dagegen wechselt beim Zu-

sammenstoß das Atom seinen Zustand und seine Energieänderung wird ausgeglichen durch eine Änderung der Energie $h\nu$ des abgelenkten Lichtquants. Übrigens ist diese zweite von SMEKAL und von KRAMERS und HEISENBERG theoretisch geforderte Art der Dispersion experimentell noch nicht nachgewiesen worden.

Die KRAMERSsche Dispersionsformel (9) der Einleitung vereinfacht sich für den Grundzustand eines Atoms zu

$$E \cdot \frac{3\,c^3}{32\,\pi^4} \sum_a \frac{A_a}{\nu_a^2 (\nu_a^2 - \nu_0^2)} = E \cdot \frac{3\,h}{4\,\pi^3} \sum_a \frac{B_a \nu_a}{\nu_a^2 - \nu_0^2};$$

diese Formel ist bereits früher von LADENBURG angegeben worden. Man kann danach aus Messungen der mit der Streustrahlung zusammenhängenden Effekte (anomale Dispersion an den Absorptionslinien; Magnetorotation) die B und sodann die $A = B\alpha\nu^3$ bestimmen. LADENBURG[1]) hat nach Dispersionsmessungen von BEVAN[2]) die Konstanten B für Alkalidämpfe berechnet. Die Tatsache, daß für das erste Glied der Alkalihauptserien die von der klassischen Theorie als Anzahl der Dispersionselektronen bezeichnete Größe angenähert mit der Atomzahl übereinstimmt[3]) bedeutet nach LADENBURG, daß die *Lebensdauern* der Zustände $^2P_{1,2}$ angenähert gleich den Abklingungszeiten klassischer Resonatoren der Frequenzen $1\,S - 2\,P_{1,2}$ sind. Von KUHN[4]) sind kürzlich Übergangswahrscheinlichkeiten beim Tl und beim Cd durch Bestimmungen der magnetischen Rotation der Polarisationsebene untersucht.

Messungen von *Absorptionsstärken* sind von FÜCHTBAUER und Mitarbeitern[5]) durchgeführt. Die Linien wurden dabei, um den Verlauf der Absorption in den Linien selber meßbar zu machen,

---

[1]) LADENBURG, R.: ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 451. 1921.

[2]) BEVAN, P. V.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 84, S. 209. 1910; Bd. 85, S. 58. 1911.

[3]) Vgl. dazu MINKOWSKI, R.: Ann. d. Physik Bd. 66, S. 206. 1921. LADENBURG, R. u. MINKOWSKI, R.: ZS. f. Phys. Bd. 6, S. 153. 1921.

[4]) KUHN, W.: Naturwissensch. Bd. 13, S. 724. 1925; Bd. 14, S. 48. 1926.

[5]) FÜCHTBAUER, CHR. u. SCHELL, C.: Phys. ZS. Bd. 14, S. 1164. 1913. FÜCHTBAUER, CHR. u. HOFMANN, W.: Phys. ZS. Bd. 14, S. 1168. 1913. FÜCHTBAUER, CHR. u. HOFMANN, W.: Ann. d. Physik Bd. 43, S. 96. 1914. BARTELS, H.: Ann. d. Physik Bd. 65, S. 143. 1921. FÜCHTBAUER, CHR., JOOS, G. u. DINKELACKER, O.: Ann. d. Physik Bd. 71, S. 204. 1923. FÜCHTBAUER, CHR. u. JOOS, G.: Phys. ZS. Bd. 23, S. 73. 1922.

durch hohe Drucke (etwa 30 Atmosphären) eines Zusatzgases stark verbreitert; es wurde angenommen, daß die Gesamtintensität der Absorption dabei unverändert bleibe. Freilich kann das wohl nur der Größenordnung nach zutreffend sein[1]); z. B. sind bei Cs die bekannten Intensitätsregeln der Dubletts in diesen Messungen nicht erfüllt[2]). Aus den Ergebnissen dieser Messungen hat Füchtbauer[3]) die (durch die Lichtgeschwindigkeit c dividierten) Wahrscheinlichkeiten B der Absorptionsakte berechnet. Tolman[4]) hat aus diesen Zahlen die $A = B\alpha\nu^3$ berechnet und Schlüsse auf die Lebensdauern der Zustände gezogen. Die folgende Tabelle gibt die von ihm gefundenen Zahlen. Übrigens müssen sie zwecks richtiger Berücksichtigung der statistischen Gewichte der Zustände (vgl. S. 200) noch um gewisse Faktoren korrigiert werden; diese Faktoren und die korrigierten τ sind rechts in folgender Tabelle angegeben.

	Linie		τ		τ_{korr}		
Hg	$1^1S - 2\,^3P_1$	λ 2537	1,03	10^{-7}	1	1,0	10^{-7}
Na	$1\,S - 2\,P_2$	5890	1,61	10^{-7}	$\frac{2}{3}$	1,1	10^{-7}
	$1\,S - 2\,P_1$	5896	3,08	10^{-7}	$\frac{1}{3}$	1,0	10^{-7}
Cs	$1\,S - 3\,P_2$	4555	8,64	10^{-7}	$\frac{2}{3}$	5,8	10^{-7}
	$1\,S - 3\,P_1$	4593	2,80	10^{-7}	$\frac{1}{3}$	0,9	10^{-7}
	$1\,S - 4\,P_2$	3877	4,21	10^{-6}	$\frac{2}{3}$	2,8	10^{-6}
	$1\,S - 5\,P_2$	3612	1,26	10^{-5}	$\frac{2}{3}$	0,8	10^{-5}
	$1\,S - 5\,P_1$	3617	6,33	10^{-5}	$\frac{1}{3}$	2,1	10^{-5}

Was nun die Bedeutung der Zahlen τ anbelangt, so dürfen diese natürlich im allgemeinen nicht als Lebensdauern des betreffenden Anregungszustandes angesehen werden. Vielmehr sind sie zu bezeichnen als die Lebensdauern, welche der Zustand haben würde, wenn die Strahlung seiner übrigen Emissionsfrequenzen unterbunden wäre. Man darf also aus den Zahlen der Tabelle nicht schließen, daß die wirklichen Lebensdauern der Zustände nP beim Cs mit wachsendem n zunehmen; man wird überzeugt sein, daß das Gegenteil der Fall ist.

[1]) Vgl. dazu Minkowski, R.: Phys. ZS. Bd. 23, S. 69. 1922.

[2]) Vgl. auch Füchtbauer, Chr. u. Bartels, H.: ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 337. 1921.

[3]) Füchtbauer, Chr.: Phys. ZS. Bd. 21, S. 322. 1920.

[4]) Tolman, R. C.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 699. 1924.

Tolman hat auch aus einer Füchtbauerschen Messung einer Jod-Bandenabsorption bei λ 5461 einen τ-Wert von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ sec. berechnet. Es darf jedoch hier, wo der Endzustand zur Emission von mindestens mehreren Dutzend Einzelbanden befähigt ist, die berechnete Zahl τ noch weniger als bei Atomlinien mit der Lebensdauer des Anregungszustandes verwechselt werden und braucht mit dieser nicht einmal in der Größenordnung übereinzustimmen, zumal da auch die Möglichkeit besteht, daß unter den übrigen Emissionen des fraglichen Anregungszustandes noch wesentlich stärkere sind als die gerade untersuchte. Endlich hat Tolman für ultrarote Rotations-Schwingungsbanden von HCl und HF nach Messungen von Imes[1]) Werte berechnet, deren Größen von 0,01 bis 0,9 sec. schwankt. Bei der Berechnung wurde angenommen, daß die Moleküle sich hinsichtlich der Schwingungsenergie durchweg im tiefsten Quantenzustand befinden; die Verteilung der absorbierenden Moleküle im Anfangszustand über die verschiedenen möglichen Rotationszustände wurde nach den bekannten statistischen Formeln (vgl. Einleitung S. 9) bestimmt. In Rücksicht auf die große Wellenlänge dieser Bandenlinien und auf die im Vergleich zu einem Elektron große Masse der schwingenden Partikeln können hier Lebensdauern dieser Größenordnung nicht von vornherein als unmöglich angesehen werden. Eine sichere Beurteilung wird erst nach genaueren Messungen zu erreichen sein; die Untersuchung von Imes beabsichtigte in erster Linie nicht die Bestimmung der Intensitäten, sondern nur der Frequenzen der Bandenlinien.

Exakte Bestimmungen von Übergangswahrscheinlichkeiten in der Hauptserie $1\,S - n\,P_{1,2}$ des Na aus Absorptionsmessungen sind neuerdings von Harrison und Slater[2]) und von Trumpy[3]) durchgeführt. Die folgende Tabelle gibt nach Harrison *relative* Werte der spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten. Mit A_n sei die Überwahrscheinlichkeit für $n\,P_{1,2} \to 1\,S$ bezeichnet; die Tabelle gibt die Verhältnisse dieser Zahlen an.

Daneben finden sich die von Trumpy bestimmten Werte der

---

[1]) Imes, E. S.: Astroph. J. Bd. 50, S. 251. 1919.

[2]) Harrison, G. R.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 466. 1924. Bd. 25, S. 768. 1925. Slater, J. C.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 783. 1925. Harrison, G. R. u. Slater, J. C.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 176. 1925.

[3]) Trumpy, B.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 715. 1925.

n	λ	Harrison A_n/A_{n+1}	Trumpy
3	3303	1,56	
4	2853	1,38	10
5	2680	29	5,78
6	2594	26	3,84
7	2543	20	2,54
8	2512	17	1,75
9	2491	14	1,28
10	2475	14	0,97
11	2464	13	0,79
12	2455	13	0,64
13	2449	12	0,55
14	2444	12	
15	2440	11	
16	2437	11	
17	2434		

Übergangswahrscheinlichkeiten, bezogen auf einen willkürlich gleich 10 genommenen Wert für die erste der gemessenen Linien. Die Zahlen folgen nach Trumpy annähernd einer Formel $\frac{\text{const.}}{n^3}$

Die Messung von *Emissionsintensitäten* gestattet aus experimentellen Gründen lediglich die Feststellung relativer Wahrscheinlichkeiten für Übergänge, deren Anfangs- bzw. Endzustände energetisch eng benachbart sind; Absolutwerte von Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. Lebensdauern sind auf diese Weise nicht festgestellt worden. Wir begnügen uns deshalb hier damit, an die schönen und wichtigen Gesetzmäßigkeiten zu erinnern, welche in letzter Zeit an den Intensitätsverhältnissen der Multipletts und Zeemankomponenten entdeckt worden sind[1]).

Die oben erläuterten Zusammenhänge zwischen den Konstanten der Emission, Absorption und Dispersion sind berechnet unter Vernachlässigung der durch die *Strahlungsdämpfung* bedingten Rückwirkungen auf die Frequenzen des Atoms im klassischen Ersatzmodell. Eine in diesem Punkte genauere Berechnung der Dispersion (außerhalb der nächsten Umgebung der Linie) sowie der Absorption würde jedoch nur sehr kleine, praktisch zu vernachlässigende Korrektionen zu den obigen Beziehungen hinzufügen. Wichtig ist die Strahlungsdämpfung für die Messung

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von Dorgelo: Phys. ZS. Bd. 26, S. 756. 1925.

der Absorption insofern, als erst durch die Dämpfung eine *endliche Breite* der Spektrallinien erzeugt und damit die Absorptionsintensität meßbar gemacht wird. Wie schon erwähnt, wurde von Füchtbauer diese Linienbreite zur Ermöglichung der Messung noch künstlich (durch Stoßdämpfung) erhöht. Für die quantentheoretische Bestimmung der natürlichen Linienbreiten bzw. der sie bestimmenden Dämpfungskonstanten wurde ein allgemeines Prinzip geliefert durch die Strahlungstheorie von Bohr, Kramers und Slater. Wir geben dies Prinzip hier wieder in einer Formulierung, die es durch Pauli erhalten hat, und die sich in gewisser Beziehung wesentlich von der ursprünglichen Formulierung von Bohr, Kramers und Slater unterscheidet. Betrachten wir eine Menge von Atomen, die sich sämtlich in einem Zustande Z_1 befinden, und welche von dort aus unter Emission einer Frequenz ν in tiefere Zustände, z. B. Z_2, übergehen können. Die Anzahl der Atome in Z_1 und damit auch die Intensität der beim Übergang $Z_1 \rightarrow Z_2$ emittierten Strahlung klingt exponentiell ab; die Abklingungskonstante ist umgekehrt proportional der *Lebensdauer* von Z_1. Nach der klassischen Theorie ergibt nun eine harmonische Schwingung mit exponentiell abklingender Amplitude bei spektraler Zerlegung eine Linie von geringer, aber endlicher Halbweite, die der Abklingungskonstanten proportional ist. *Dieselbe Halbweite soll nun auch quantentheoretisch bestehen.* (Eine von Slater gegebene Präzisierung des Bohr-Kramers-Slaterschen Prinzips ergibt eine doppelt so große Halbweite.) Das Auftreten dieser Linienbreite ist aber nach Pauli durchaus an die Voraussetzung geknüpft, daß die Lichtintensität der Frequenz ν wirklich exponentiell abklingt. Wenn z. B. noch Atome eines höheren Zustandes Z_0 vorhanden sind, welche nach Z_1 fallen können und damit das exponentielle Abklingen der Gesamtzahl der Atome in Z_1 stören, so wird auch die Linienbreite von ν geändert. Ferner muß vorausgesetzt werden, daß mit dem Übergang der Atome von Z_1 zu tieferen Zuständen die Emission der Frequenz ν wirklich aufhört; wenn Z_2 gleichfalls eine mit ν (innerhalb der Linienbreite) übereinstimmende Emissionsfrequenz besitzt, so ist wiederum die Abklingung der Intensität von ν und damit auch die Linienbreite eine andere. Bei hochangeregten Zuständen werden deshalb die Dämpfungskonstanten der Spektrallinien nicht mehr unmittelbar aus den Lebensdauern zu berechnen sein; denn beim

Übergang in nahe benachbarte Zustände bleiben die Emissionsfrequenzen zum großen Teil praktisch ungeändert. Dieses Paulische Prinzip führt auch dazu, daß für den harmonischen Oszillator ebenso wie in der klassischen Theorie die Dämpfung bzw. Linienbreite unabhängig von der Amplitude ist. Nach dem oben über die relativen Lebensdauern der Anregungszustände beim harmonischen Oszillator Gesagten erkennt man nämlich durch eine einfache Überlegung, daß die Lichtintensität, die von einer Menge von Oszillatoren (gleicher Frequenz) mit beliebigen verschiedenen Anfangsamplituden ausgestrahlt wird, stets in gleicher Weise exponentiell abklingt. Dagegen würde man, wenn man auch beim Oszillator die Dämpfungskonstante umgekehrt proportional der Lebensdauer setzen wollte, eine mit der Amplitude zunehmende Linienbreite erhalten.

Eine Messung der natürlichen durch die Strahlungsdämpfung allein bedingten Linienbreite ist von Minkowski[1]) an den Resonanzlinien des Na durchgeführt. Sie bestätigte, daß in diesem Falle zwischen der Abklingungszeit bzw. der mittleren Lebensdauer der angeregten Atome und der Halbweite der Linien die gleiche Beziehung besteht wie beim klassischen Oszillator.

Erscheinungen, die eng mit der Strahlungsdämpfung zusammenhängen, trifft man bei der Untersuchung der *Polarisation* der Streustrahlung bei *schwacher Richtungsquantelung* der zerstreuenden Atome. Die experimentelle Untersuchung findet natürlich bei *Resonanzfluoreszenz* die günstigsten Bedingungen; untersucht wurden im Anschluß an eine Arbeit von Wood und Ellet bislang die Na-Resonanz $1\,S - 2\,P_{1,2}$ und die Hg-Resonanz $1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$[2]). Befindet sich der Na- oder Hg-Dampf in einem hinreichend starken Felde (bei Na mindestens etwa 100, bei Hg etwa 2 Gauß), so erhält man bei Einstrahlung mit polarisiertem Licht *depolarisierte* Resonanzstrahlung, wenn die Kraftlinien senkrecht zum elektrischen Vektor der Lichtwelle stehen (linear polarisierte Einstrahlung) bzw. zu seinen beiden Komponenten (zirkular oder elliptisch polarisierte Einstrahlung). Die Atome verhalten sich in dieser Hinsicht ebenso wie anisotrope Oszillatoren, die nur in bestimmten Richtungen schwingen können — eine

[1]) Minkowski, R.: Naturwissensch. Bd. 13, S. 1091. 1925.

[2]) Vgl. den Bericht von Hanle, W.: Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 4, S. 214. 1925 und die dort auf S. 296 zitierten Originalarbeiten.

Tatsache, die anschaulich unmittelbar verständlich ist aus den Grundvorstellungen der Quantentheorie und insbesondere der Richtungsquantelung. Ist aber kein Magnetfeld vorhanden, so wirken die Atome des Hg wie *isotrope* Oszillatoren; wird mit beliebig linear, zirkular oder elliptisch polarisiertem Lichte eingestrahlt, so ist auch das Resonanzlicht vollständig polarisiert.

Im Magnetfeld ist der $^3P_1$-Zustand des Hg in drei Terme der magnetischen Quantenzahlen $m = +1, 0, -1$ aufgespalten, während für $1\,^1S$ nur der Wert $m = 0$ auftritt. Die durch Einstrahlung nach $^3P_1$ mit $m = \pm 1$ gebrachten Atome senden mit dem Zurückgehen auf $1\,^1S$ rechts und links zirkular polarisierte, die nach $m = 0$ gebrachten linear polarisierte Strahlung aus. Das im allgemeinen elliptisch polarisierte Resonanzlicht in Abwesenheit eines Magnetfeldes muß durch Interferenz von zirkular und linear polarisierten Schwingungskomponenten zustande kommen; in diesem Fall können also die verschiedenen Schwingungskomponenten nicht mehr von verschiedenen Atomen ausgehen. Die Schwierigkeit für eine anschauliche Beschreibung der Verhältnisse liegt darin, daß der nach diesem Bilde *qualitative* Unterschied: Aussendung der verschiedenen Schwingungskomponenten durch *verschiedene* oder durch *dasselbe* Atom, doch nur ein quantitativer ist, der durch einen stetigen Übergang überbrückt wird: Solange die Aufspaltung der drei Terme $m = +1, 0, -1$ nicht groß gegen die natürliche Breite der Resonanzlinie ist, bleibt die Depolarisation unvollständig.

Man kann sowohl die allmähliche Zunahme der Depolarisation als auch eine im schwachen Magnetfeld auftretende Drehung der Ebene der maximalen Schwingungsintensität bei linear polarisierter Einstrahlung berechnen aus einem klassischen Ersatzmodell, nämlich einem im Magnetfeld schwingenden *gedämpften* harmonischen Oszillator. Ein solcher wird, wenn er sich selbst überlassen bleibt, außer der Schwingung, deren Amplitude abklingt, eine Larmorpräzession vollführen; für die Bahngestalt des schwingenden Teilchens ist wesentlich das Verhältnis zwischen der Präzessionsperiode und der Abklingungszeit. Lassen wir nun eine polarisierte Lichtwelle auf den Oszillator fallen, so ist anschaulich leicht verständlich, daß man vollständige Polarisation der Resonanzstrahlung bzw. vollständige Depolarisation erhält, wenn die Präzessionsperiode groß ist gegen die Abklingungszeit

bzw. umgekehrt. Aus den experimentellen Messungen ist dann zu entnehmen, welche Dämpfungskonstante dem Oszillator zugeschrieben werden muß. Die daraus erhaltene Lebensdauer für $2\,^3P_1$ des Hg ist $1 \cdot 10^{-7}$ sec. Für die Natriumfluoreszenz ist die Halbwertszeit der Abklingung gleich $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ sec.

Von Fermi und Rasetti[1]) ist die Polarisation der Hg-Resonanz $1\,^1S - 2\,^3P_1$ bei Anwendung magnetischer *Wechselfelder* untersucht worden. Auch diese Versuche sind im Einklang mit der Annahme einer Lebensdauer des $2\,^3P_1$ Zustandes von etwa 10^{-7} sec; freilich liefern sie keine scharfe Prüfung für diesen Wert. Das Hauptergebnis dieser Versuche liegt darin, daß es zum ersten Male möglich geworden ist, makroskopisch kontrollierbare Frequenzen mit Atomfrequenzen durch Resonanzeffekte zu vergleichen. Die magnetische Feldstärke von einem Gauß entspricht einer Larmorfrequenz $1{,}4 \cdot 10^6$; die Erzeugung eines Wechselfeldes mit einer Frequenz von einigen Millionen bietet keine Schwierigkeit. Übrigens zeigen die Versuchsergebnisse, daß die magnetische Präzessionsbewegung des Atoms, wie sie in der Resonanzfähigkeit gegenüber dem Wechselfeld zum Ausdruck kommt, den gleichen Wert besitzt (Landéscher Faktor $g = \frac{3}{2}$), wie die entsprechende optische Frequenzdifferenz.

§ 2. Theoretisches über Stöße zweiter Art.

Die Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsgesetze der Emission und Absorption von Strahlung durch Atome ließen erkennen (vgl. die Einleitung), daß das thermische Gleichgewicht zwischen schwarzer Strahlung (Planckscke Formel) und statistisch verteilten Atomen $\left(n = n_0 e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)$ durch die Strahlungsprozesse nicht gestört wird; beim Gleichgewicht kommt ein jeder Elementarprozeß ebenso häufig vor wie der *inverse* Prozeß, bei welchem Anfangs- und Endzustand der reagierenden Teilchen (Atom und Lichtquant) miteinander vertauscht sind. Beim thermischen Gleichgewicht werden aber nach dem im vorangehenden Kapitel Gesagten neben Atomen stets auch freie Elektronen vorhanden sein, welche durch Zusammenstöße mit den Atomen diese anregen können. Dadurch würde eine Störung des Gleichgewichts ein-

[1]) Fermi, E. u. Rasetti, F.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 246. 1925.

treten, wenn nicht diesen nach KLEIN und ROSSELAND[1]) als *Stöße erster Art* bezeichneten *Stöße zweiter Art* gegenüberständen, in welchen ein angeregtes Atom in einen tieferen Zustand heruntergeht und die freiwerdende Energie dem stoßenden Elektron als kinetische Energie erteilt.

Es seien Z_1, Z_2 zwei Zustände des Atoms mit Energien W_1, W_2 und $\Delta W = W_2 - W_1 > 0$. Nach dem MAXWELLschen Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung ist die Anzahl der Elektronen, die eine Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ besitzen, gleich

$$\mu(\varepsilon)\, d\varepsilon = C \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon,$$

wobei die Größe C von ε unabhängig ist. Ein Elektron, dessen Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegt, wobei ε größer als die Anregungsenergie ΔW sein möge, stoße mit einem Atom im Zustand Z_1 zusammen. Die Häufigkeit solcher Zusammenstöße ist proportional mit $n_1 \mu(\varepsilon) d\varepsilon$, wo n_1 die Anzahl der Atome im Zustand Z_1 ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß beim Zusammenstoß eine Anregung erfolgt, sei $S(\varepsilon)$; dann ist die Häufigkeit der betrachteten Stöße erster Art proportional mit $n_1 \mu(\varepsilon) S(\varepsilon) d\varepsilon$. Andererseits möge ein Elektron, dessen Energie zwischen $\varepsilon' = \varepsilon - \Delta W$ und $\varepsilon' + d\varepsilon$ liegt, mit einem Atom in Z_2 zusammenstoßen; die Wahrscheinlichkeit, daß dabei das Atom nach Z_1 übergeht, sei $S'(\varepsilon')$. Die Häufigkeit der zu den betrachteten Stößen erster Art inversen Stöße zweiter Art ist dann proportional mit $n_2 \mu(\varepsilon') S'(\varepsilon') d\varepsilon$, wenn n_2 die Anzahl der Atome in Z_2 ist. Das Gleichgewicht bleibt nur dann ungestört[2]), wenn

$$\frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{\mu(\varepsilon)}{\mu(\varepsilon')} \cdot \frac{S(\varepsilon)}{S'(\varepsilon')} = 1$$

ist, was wegen

---

[1]) KLEIN, O. u. ROSSELAND, S.: ZS. f. Phys. Bd. 4, S. 46. 1921.

[2]) Man könnte denken, daß die in den Stößen erster Art erfolgenden Übergänge $Z_1 \rightarrow Z_2$ nicht notwendig nur durch unmittelbare Übergänge $Z_2 - Z_1$, sondern auch auf Umwegen über andere Zustände ausgeglichen werden könnten. Die Frage, ob und wieweit die Notwendigkeit eines Ausgleiches durch *inverse* Prozesse, also *ohne* Umwege, aus allgemeinen thermodynamischen Grundsätzen theoretisch bewiesen werden kann, ist in verschiedenen Arbeiten erörtert worden, die wir jedoch hier nicht aufzählen wollen, da niemand an dieser Notwendigkeit zweifelt.

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{\Delta W}{kT}}$$

die Bedingung

$$S(\varepsilon) \cdot \sqrt{\varepsilon} = S'(\varepsilon') \cdot \sqrt{\varepsilon'}$$

ergibt.

Wenn z. B. ε die Anregungsenergie ΔW nur eben übersteigt, so wird $\sqrt{\varepsilon'} = \sqrt{\varepsilon - \Delta W}$ sehr klein; man sieht, daß in der Grenze $\varepsilon = \Delta W$ die Wahrscheinlichkeit $S(\varepsilon)$ zu Null werden muß. Die aus der Erfahrung entnommene Tatsache, daß $S(\varepsilon)$ schon dicht oberhalb $\varepsilon = \Delta W$ zu beträchtlichen Werten ansteigt, läßt schließen, daß $S'(\varepsilon')$ für ein von Null wenig verschiedenes ε' sehr groß werden muß: Stöße zweiter Art mit sehr langsamen Elektronen besitzen sehr große Wahrscheinlichkeit.

Diesen von Klein und Rosseland ausgeführten Betrachtungen ähnliche Überlegungen sind von Fowler[1]) für die Stoßionisierung entwickelt. Die schon von Holst und Osterhuis erörterte Umkehrung dieses Vorganges besteht offenbar darin, daß an ein Ion ein freies Elektron angelagert wird, während ein zweites Elektron die freigewordene Energie übernimmt. Kramers[2]) und Milne[3]) haben andererseits die Einsteinschen Überlegungen über die Strahlungsprozesse der Atome auf den Fall einer lichtelektrischen Ionisierung bzw. umgekehrt von einer Strahlung begleiteten Anlagerung eines Elektrons an ein Ion erweitert. Man kann nach Dirac[4]) in Zusammenfassung dieser Untersuchungen und der schon früher erwähnten Arbeiten über Elementarprozesse unter Beteiligung mehrerer Lichtquanten ganz allgemein die Beziehungen angeben, welche zwischen den Wahrscheinlichkeiten inverser Elementarprozesse bestehen müssen, wenn als solche Elementarprozesse „Zusammenstöße" zwischen beliebig vielen materiellen Teilchen und Lichtquanten zugelassen werden, wobei alle nur denkbaren Absorptionen, Emissionen, Dissoziationen, Verbindungen usw. eintreten können. Auch kann man an den diesbezüglichen Wahrscheinlichkeitsgesetzen leicht diejenigen Ände-

[1]) Fowler, R. H.: Phil. Mag. Bd. 47, S. 257, 416. 1924.
[2]) Kramers, H. A.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 836. 1923.
[3]) Milne, E. A.: Phil. Mag. Bd. 47, S. 209. 1924.
[4]) Dirac, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. London, Ser. A Bd. 106, S. 581. 1924.

rungen[1]) anbringen, welche nötig werden, wenn man die MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung bzw. die Formel $n = n_0 e^{-\frac{\Delta W}{kT}}$ durch die aus der EINSTEINschen Gastheorie folgenden Formeln ersetzt. Nach diesen Vorbemerkungen wenden wir uns zur Besprechung der Ergebnisse der Untersuchungen der Stöße zweiter Art.

§ 3. Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und Atomen.

Entsprechend der Einteilung der Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Stöße erster Art in Stöße zwischen Elektronen und Atomen und Stöße von atomaren Gebilden wollen wir auch die Stöße zweiter Art in solche einteilen, bei denen angeregte Atome mit Elektronen bzw. mit andern atomaren Gebilden zusammentreffen. Nur besteht hier gegenüber den anregenden Stößen der Unterschied, daß gerade die Übertragung der Anregungsenergie atomarer Gebilde auf Elektronen bei Zusammenstößen sich viel schwerer beobachten läßt. Direkte Versuche, die eine genaue Umkehr des Anregungsprozesses zu beobachten gestatten, liegen überhaupt nicht vor. Auf die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei den Gasentladungen insbesondere beim Niederspannungsbogen der Wiedergewinn von kinetischer Energie für Elektronen durch Stöße zweiter Art eine Rolle spielt (HOLST und OSTERHUIS) haben wir auf S. 191 hingewiesen, ferner ist in Kap. IV § 1 erwähnt, daß der Gang der Anregungsfunktion für Stöße erster Art eine sehr große Häufigkeit von Stößen zweiter Art für sehr langsame Elektronen erwarten läßt. Einen experimentellen Versuch, den Gewinn kinetischer Energie durch Elektronen direkt zu messen, hat für einen Spezialfall neuerdings SMYTH[2]) unternommen.

Betrachten wir Zusammenstöße langsamer Elektronen mit Jodatomen, so können (wie näher bei Besprechung der Resultate an Molekülen auszuführen sein wird) sich negative Jodatomionen bilden und die freiwerdende Energie (Elektronenaffinität beim Jod etwa 3 Volt) ausgestrahlt werden. Befinden sich gleichzeitig zwei Elektronen in der Nähe des Jodatoms, so kann der Fall vorkommen, daß statt der Ausstrahlung bei der Anlagerung eines Elektrons das

[1]) JORDAN, P.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 649. 1925.
[2]) SMYTH, H. D.: Nat. Akad. Amer. Bd. 11, S. 679. 1925.

zweite Elektron die Energie als kinetische Energie erhält. In diesem Falle sollten im atomaren Joddampf Elektronengeschwindigkeiten auftreten, die um ca. 3 Volt größer sind, als aus der Wirkung der angelegten Beschleunigungsspannung allein folgen würde. In der Tat zeigen die Geschwindigkeitsverteilungskurven der Elektronen von Smyth Anhaltspunkte hierfür. Bei der Schwierigkeit, Fehlerquellen zu vermeiden (insbesondere Kontaktpotentialdifferenzen im elektronegativen Jod) hält Smyth seine Kurven selbst für noch nicht beweisend. Auch die anscheinend sehr große Häufigkeit solcher Dreierstöße erweckt vorläufig noch Bedenken gegen diese Deutung. Daß jedoch solche Prozesse vorkommen müssen, ist gewiß, wenn man nicht etwa daran zweifeln will, daß die Abtrennung eines Elektrons vom negativen Ion durch einen Stoß erster Art vorkommt.

Ferner könnte man daran denken, die neuen äußerst interessanten Versuche von Langmuir[1]) über die Streuung von Elektronen beim Durchgang durch stark ionisierte Gase durch solche Stöße zweiter Art zu deuten. Die Bedingungen sind nämlich in diesen Versuchen hierfür besonders geeignet, da die Elektronen ein Gas durchlaufen, das bis zu etwa 1% ionisiert ist. Langmuir zeigt, daß man mittels eines Kollektors in einem Lichtbogen, der zwischen einer Glühkathode und einer kalten Anode brennt, bei niederen Gasdrucken drei Gruppen von Elektronengeschwindigkeiten nachweisen kann. Erstens die primären Elektronen. Diese besitzen eine Geschwindigkeit, die sie fast ganz in der Nähe der Kathode erhalten haben, wo sich in einer Wolke positiver Ionen der gesamte Potentialfall befindet. Über die der angelegten Spannung entsprechende Translationsgeschwindigkeit überlagert sich eine allseitige Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, so daß auch (wenn auch nur wenige) Elektronen vorhanden sind, die eine viel größere Geschwindigkeit besitzen, als der angelegten Spannung entspricht. Durch äußerst scharfsinnige Experimente, die hier nicht im einzelnen besprochen werden können, zeigt der Verfasser, daß die überlagerte Maxwellsche Verteilung im Gas erworben wird. Überlegungen und Versuche über freie Weglängen der Elektronen führen Langmuir zum Resultat, daß Stöße zweiter Art bei den herrschenden Drucken zu selten wären, um die be-

[1]) Langmuir, J.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 582. 1925 und die dort genannten Arbeiten.

obachteten Effekte zu erklären, und er schlägt als vorläufige Arbeitshypothese vor, den Comptoneffekt zur Deutung heranzuziehen. Allerdings müßte sein Einfluß durch kombinierte Einwirkung von Strahlung, Ionen und angeregten Atomen ungeheuer (um den Faktor 10^{14}) vergrößert werden. Man kann demgegenüber ebenfalls mit aller Reserve die Hoffnung aussprechen, daß der Effekt sich trotzdem durch Stöße zweiter Art erklären läßt, und die Berechtigung hierzu aus der Überlegung ableiten, daß es möglich scheint, die Stoßradien zwischen Elektronen und Ionen äußerst viel größer anzusetzen als es Langmuir tut. Wir denken an die schon oben erwähnten Dreierstöße zwischen einem Ion und zwei Elektronen, welche als Umkehrung der Stoßionisierung auftreten. Damit ein solcher Prozeß stattfinden kann, muß die Entfernung zwischen positivem Ion und Elektronen so klein sein, daß merkliche Kräfte zwischen Ion und Elektronen auftreten; das könnte aber vielleicht schon bei Abständen der Fall sein, die das 1000fache eines normalen Atomdurchmessers ausmachen, da sogar unter bestimmten Bedingungen sich an Atomen Quantenbahnen nachweisen lassen, die in noch größerer Entfernung vom Ion verlaufen.

In ähnlicher Weise könnte die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung sekundärer Elektronen, die bei den Ionisierungsprozessen gebildet werden bzw. der von Langmuir sogenannten „ultimate elektrons“ (die in der positiven Säule des Lichtbogens auftreten) zustande kommen. Nur scheinen hier nach Langmuirs Versuchen besonders Stöße zweiter Art in der Nähe der Kathode bzw. in der Nähe der Wand und des Kollektors in Frage zu kommen, wobei die große Dichte der positiven Ionen an den Oberflächen eine Rolle spielen mag. Weitere wichtige Versuche, deren Durchführung Langmuir ankündigt, werden zeigen, ob man mit diesen Vorstellungen auskommen kann. Ihre Erwähnung in diesem Abschnitt des Buches scheint uns gerechtfertigt, da diese Versuche die einzigen darstellen, in denen mit Sicherheit ein Gewinn von kinetischer Energie der Elektronen unter Einwirkung von Ionen, Elektronen und angeregten Atomen nachgewiesen ist.

Nicht völlig hierhergehörig, jedoch dem Thema sehr nahe verwandt ist der Umsatz der Anregungsenergie eines Atoms in kinetische Energie eines vom gleichen Atom abgespalteten Elek-

trons. Einen solchen Effekt hat Rosseland[1]), vorausgesagt, und er ist neulich von Auger[2]) unter Benutzung der Wilsonschen Methode zur Sichtbarmachung der Bahnen von korpuskularen Strahlungen mit großer Sicherheit nachgewiesen worden. Ein Atom, dem ein K-Elektron entrissen ist, vermag diesen Defekt durch Übergang von Elektronen aus den äußeren Schalen zu schließen, wobei dann in der bekannten (zuerst von Kossel geschilderten) Weise die charakteristischen Röntgenlinien emittiert werden; an Stelle der Strahlung kann jedoch auch ein lockerer gebundenes Elektron emittiert werden, das eine kinetische Energie erhält, die sich aus der Energie $h\nu$ des Strahlungsquants, das es ersetzt, nach der Einsteinschen lichtelektrischen Gleichung $E_{\text{kin}} = h\nu - P$ berechnet. (P bedeutet die Abtrennungsarbeit des betr. Elektrons). Naturgemäß kommt man zum gleichen Endergebnis, wenn man annimmt, daß die Strahlung ursprünglich auftritt, aber im gleichen Atom, das die Strahlung aussendet, wieder absorbiert wird. Dann haben wir eben einen reinen lichtelektrischen Effekt vor uns. Bei dieser letzteren Deutungsweise hätte man den Anschluß an die Auffassung, die Meitner[3]) auf Grund der bekannten Arbeiten von Meitner und von Ellis[4]) über die Umsetzung von γ-Strahlungsenergie in β-Strahlenenergie vertritt. Auch hier erfolgt vorzugsweise der Umsatz im Elektronengebäude desselben Atoms, dessen Kern die radioaktive Umwandlung erfährt. Für die letztere Auffassung spricht, daß anscheinend nur solche Umsätze erfolgen, die durch Emission und sofort darauf folgende Absorption von Strahlung zu erzielen sind.

§ 4. Stöße zweiter Art zwischen Atomen und Molekülen.

Wir wenden uns nunmehr zu den Stößen zweiter Art, bei denen Anregungsenergie in Energie der Wärmebewegung von Atomen und Molekülen umgesetzt wird, d. h. wir betrachten die Umkehrung der Temperaturanregung von Lichtstrahlung.

Um diesen Effekt zu erhalten, ist es nur nötig, sich angeregte

---

[1]) Rosseland, S.: ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 173. 1923.

[2]) Auger: C. R. Bd. 180, S. 65. 1925.

[3]) Meitner, L.: ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 131, 145. 1922; Bd. 11, S. 35. 1922; Bd. 17, S. 54. 1923.

[4]) Ellis, C. D.: Proc. Roy. Soc. Bd. 99, S. 261. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 303. 1922.

Atome zu erzeugen und sie während der Verweilzeit des Anregungszustandes mit Atomen oder Molekülen zusammenstoßen zu lassen. Dabei ist es natürlich gleichgültig, welches Mittel zur Anregung benutzt wurde. Anregung durch Elektronenstoß ist nicht sehr günstig, da es schwierig ist, die Zahl der Anregungsprozesse konstant zu halten, während die Wahrscheinlichkeit für Zusammenstöße im angeregten Zustand variiert wird. Derartige Beobachtungen sind bisher nur einmal von Carıo[1]) beschrieben. Da die erhaltenen Resultate wegen der erwähnten Schwierigkeit keinen Anspruch auf Genauigkeit haben, so genügt es, auf das Vorliegen der Untersuchung hinzuweisen.

Wesentlich bequemer ist es, die angeregten Atome durch Lichteinstrahlung herzustellen und durch Variation des Gasdruckes die Stoßzahl zu erhöhen. Läßt man dabei die Zahl der absorbierenden Atome konstant und variiert die Stoßzahl durch Zusatz von Gas, das die einfallende Strahlung nicht absorbiert, so kann man aus der Stärke der Fluoreszenz in Abhängigkeit von Zusatzgas die Wirkung der Stöße zweiter Art (bis auf sekundäre Einflüsse; siehe weiter unten) rein studieren. Solche Untersuchungen sind z. T. schon längere Zeit vor dem Aufkommen der Bohrschen Theorie ausgeführt, insbesondere von R. W. Wood und einer Zahl von seinen Mitarbeitern. Eine ausführliche Darstellung findet man in dem Buche von P. Pringsheim[2]), auf das wir auch wegen der Literaturangaben verweisen. Hier mag es genügen, den Stand der Dinge vor der Deutung durch die Atomtheorie kurz zu umreißen.

Die Fluoreszenz aller bisher untersuchten Gase und Dämpfe wird durch Zusatzgase geschwächt und mit wachsendem Druck schließlich ausgelöscht. Auch die Druckerhöhung des fluoreszierenden Gases selbst wirkt in gleichem Sinne. Bei der Resonanzstrahlung einatomiger Metalle erhält man, wie die Untersuchung der Linie 2536,7 des Quecksilbers zeigt, bei hohen Drucken der Metalle einen Übergang zur selektiven Spiegelung. Auch diese Entdeckung verdankt man Wood.

Aus diesen Gründen wird die Erscheinung der ungestörten Fluoreszenz bei niederen Drucken untersucht. Z. B. ist die

[1]) Carıo, G.: ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 185. 1922. Gött. Diss. 1922.

[2]) Pringsheim, P.: Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, II. Aufl., Berlin: Julius Springer 1923.

Resonanzfluoreszenz des Natriums bei Drucken zwischen 10^{-5} und 10^{-7} mm sehr gut zu erhalten. Unter solchen Bedingungen wird die gesamte von den Atomen aufgenommene Energie wieder nach allen Seiten quantitativ emittiert. Eine Erwärmung des Gases tritt also nicht ein.

Bei monochromatischer Anregung der Fluoreszenz von Molekülen erhält man die von Wood sogenannten *Resonanzserien*. Im einfachsten Falle bestehen diese aus einer Zahl von Dupletts, die angenähert äquidistanten Frequenzenabstand voneinander haben. Mit Ausnahme von wenigen lichtschwächeren Gliedern erstreckt sich die Resonanzlinienreihe von der angeregten Wellenlänge an gerechnet in der Richtung zu den kleineren Lichtfrequenzen. Die Fluoreszenz tritt in genau der gleichen Weise auf, wenn das absorbierte Quant die Dissoziationsenergie der Moleküle wesentlich übersteigt. Belichtung mit weißem Licht ergibt Emission der ganzen Banden anstatt einzelner Glieder aus jeder Bande. Zusatz von Gasen schwächt, wie erwähnt, die Molekularfluoreszenz, ergibt jedoch darüber hinaus eine starke Veränderung der spektralen Emission. Die Gesamtintensität verschiebt sich nach längeren Wellenlängen und bei monochromatischer Anregung tritt jetzt das ganze Bandenspektrum (ähnlich wie bei Anregung mit kontinuierlichem Spektrum) auf. (Wood und Franck). Die auslöschende (und bei Molekülen auch das Emissionsspektrum verändernde) Wirkung von Zusatzgasen hängt von der Natur der angeregten Gase, aber auch ganz wesentlich von der Natur des zugesetzten ab. Gase hohen Atom- oder Molekular-Gewichts löschen im allgemeinen mehr aus als Gase von kleinem Atomgewicht, Gase großer Elektronenaffinität mehr als elektropositive oder neutrale.

Ein Verständnis für die spektralen Emissionen der ungestörten Fluoreszenz der einatomigen Gase ergibt sich nach Bohrs Theorie aus dem Serienschema der Atome bzw. für die Fluoreszenzspektra der Moleküle aus der Theorie der Bandenspektren, wie schon an früheren Stellen erläutert wurde. Den Einfluß der Zusammenstöße der angeregten Atome und Moleküle mit anderen atomaren Gebilden haben zuerst Stern und Volmer[1]) in einem engen Zusammenhang mit der Bohrschen Atomtheorie gebracht, indem

[1]) Stern, O. u. Volmer, M.: Phys. ZS. Bd. 20, S. 183. 1919.

sie das quantentheoretische Analogon zur Lorentzschen Stoßdämpfung entwickelten. Für die ungestörten angeregten Atome und Moleküle nahmen sie wie Bohr und Einstein eine Wahrscheinlichkeit für spontane Übergänge unter Lichtemission in tiefere Quantenzustände an und berechneten nach dem Korrespondenzprinzip die mittlere natürliche Lebensdauer der Anregungszustände (siehe S. 4 bis 6 der Einleitung, sowie § 1 dieses Kap.) Zusammenstöße mit Atomen oder Molekülen, die während der Dauer des Anregungszustandes erfolgen, können Übergänge in tieferliegende Zustände erzwingen, also entweder auslöschen oder Emissionen veranlassen, die von tieferliegenden Quantenzuständen ausgehen. Die Energie, die der Strahlung entzogen ist, wird in Wärmebewegung bzw. chemische Energie (Dissoziation usw.) überführt. Für die Zusammenstöße angeregter Jodmoleküle mit normalen Jodmolekülen nehmen sie an, daß jeder Stoß auslöscht (das scheint nach den Erfahrungen von Wood und Franck und Wood und Speas berechtigt, unter anderem auch deshalb, weil bei monochromatischer Anregung durch Steigerung des Joddampfdruckes keine merkliche Emission weiterer Spektrallinien zu erzielen ist) und berechnen unter dieser Annahme aus der Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Druck des Jods denjenigen Druck, bei dem die Hälfte aller angeregten Moleküle ausgelöscht wird. Bei diesem sogenannten Halbwertsdruck ist die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen gleich der mittleren Lebensdauer des Anregungszustandes. Die Zeit zwischen zwei Stößen eines angeregten und eines normalen Moleküls läßt sich dabei aber nicht einfach aus den gaskinetisch bestimmten Radien normaler Moleküle berechnen, da der Radius eines angeregten Moleküls größer ist als der normale. Stern und Volmer schätzen seine Größe ab aus Versuchen über Druckverbreiterung[1]). Die hierdurch hineinkommende Unsicherheit, sowie die weitere, daß die Fluoreszenzstrahlung im Jod teilweise reabsorbiert wird (siehe P. Pringsheim) bedingen, daß der so bestimmte Wert der mittleren Lebensdauer nur angenähert richtig sein kann. Es ergibt sich eine Zeit von 10^{-8} sec., also durchaus die richtige Größenordnung, wie der Vergleich mit den direkten Messungen an andern Gasen zeigt

[1]) Auch in der klassischen Theorie der Atomdämpfung erweist sich die nach den Daten der kinetischen Gastheorie berechnete Atomzahl als zu klein (siehe z. B. Füchtbauer: a. a. O.).

und nach Stern und Volmer theoretisch zu erwarten ist. Wir finden somit in dieser Arbeit für die Stoßeinwirkung von Atomen und Molekülen auf angeregte Atome alle Züge solcher Stöße wieder, die man nach der allgemeinen thermodynamischen Theorie von Klein und Rosseland als Stöße zweiter Art zu bezeichnen sich gewöhnt hat und finden hier auch zuerst alle die Gedankengänge entwickelt, die in den neueren Arbeiten zur quantitativen Bestimmung der Ausbeute an Stößen zweiter Art benutzt werden. Auf die Jodfluoreszenz selbst werden wir zurückzukommen haben bei Besprechung der Umwandlung von Anregungsenergie in chemische Energie. Einfacher liegen offenbar die Verhältnisse bei der Fluoreszenz einatomiger Gase.

An qualitativen Beobachtungen über die Wirkung von Zusammenstößen sind dem oben schon Gesagten hinzuzufügen Versuche, die sich auf das Verhalten höher angeregter Atome beziehen. Hierher gehören z. B. die jetzt deutbaren Versuche von Wood über die Anregung der Fluoreszenzemissionen der Linie λ 2536,7 ($1\,^1S - 2\,^3P_1$), bei Beleuchtung mit der Linie λ 1849 ($1\,^1S - 2\,^1P$) in Hg-Dampf. Der Übergang $2\,^1P - 2\,^3P_1$ erfolgt bei Zusammenstößen strahlungslos als Stoß zweiter Art. Ferner die Beobachtung von Paschen[1]), daß die Resonanzfluoreszenz der ultraroten Helium-Duplettlinie $2\,^3S$—$2\,^3P$ ebenfalls aus einem Duplett gewöhnlicher Intensitätsverteilung bestehen kann, wenn die Resonanz nur mit einer Komponente angeregt wird. Offenbar erfolgt der Übergang von dem einen $2\,^3P$-Zustand zum benachbarten andern $2\,^3P$-Zustand durch Zusammenstöße der angeregten He-Atome mit andern Heliumatomen. Genauer verfolgt ist der analoge Vorgang bei der D-Linienfluoreszenz von Wood[2]) und Mitarbeitern. Sie konnten zeigen, daß bei Anregung der Fluoreszenz mit einer D-Linie beide Linien emittiert wurden, wenn der Druck des Natriumdampfes relativ groß ist bzw. wenn fremde Gase sich in dem Gefäß befinden. Bei niederen Drucken erhält man bei Bestrahlung mit D' nur die D'-Linie und mit D'' nur die D''-Linie. Strenggenommen hat man es nur beim Übergang vom höheren $2\,P$-Niveau auf das tiefere $2\,P$-Niveau mit einem Stoß zweiter Art zu tun, während bei dem in

[1]) Paschen, F.: Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914.

[2]) Wood, R. W. u. Dunoyer, L.: Phil. Mag. Bd. 27, S. 1018, 1025. 1914. Wood, R. W. u. Mohler, F. L.: Phys. Rev. Bd. 11, S. 70. 1918; Phil. Mag. Bd. 37, S. 456. 1919.

umgekehrter Richtung verlaufenden Vorgang ein Stoß erster Art auf Kosten der Temperaturbewegung erfolgt. Die mittlere Energie der Wärmebewegung ist groß gegenüber der Energiedifferenz $2\,P_2 - 2\,P_1$. Auch die bekannten Versuche von Strutt über die Anregung der D-Linien des Natriums durch Bestrahlung mit Licht der Linie λ 3303 ($1\,S - 3\,P_{1,2}$) gehören hierher. Zwar hat Bohr[1]) darauf hingewiesen, daß nach dem Serienschema des Natriums durch die Übergänge $3\,P \to 3\,D$ und $3\,D \to 2\,P$ die Anfangsniveaus der D-Linien vermittels Ausstrahlung erreicht werden können, aber Cario und Franck[2]) erhielten das Resultat, daß dieser Prozeß offenbar selten ist gegenüber dem Übergang vom 3 P-Niveau zum 2 P-Niveau durch Stöße zweiter Art. Die D-Linienfluoreszenz konnte in ihren Versuchen nur nachgewiesen werden, wenn der Druck so hoch war, daß Zusammenstöße angeregter Atome mit normalen während der Verweilzeit stattfanden bzw. Zusammenstöße mit Atomen eines neutralen Fremdgases (Argon). Die Versuche verdienen vielleicht auch deshalb Erwähnung, da man aus ihnen auch den Umsatz der Quantenenergie in Energie der Translationsbewegung durch Dopplereffektuntersuchungen direkt nachweisen kann. Die Energie, die beim Übergang $3\,P - 2\,P$ in Translationsenergie umgesetzt wird, beträgt etwa 1,6 Volt. Beim Zusammenstoß des angeregten Natriums mit Argon erhält dann das Natrium im 2 P-Zustand eine Translationsenergie $u = \dfrac{1{,}6}{1 + \dfrac{m_{Na}}{m_A}}$ Volt $= 1$ Volt. Da die mittlere Translationsenergie bei der Versuchstemperatur nur etwa $\frac{1}{15}$ Volt betrug, so wird die direkt durch Bestrahlung mit dem Licht der D-Linien angeregte Resonanzfluoreszenz einen wesentlich kleineren Dopplereffekt zeigen als die indirekt durch Stoß zweiter Art angeregte. Die geringe Lichtstärke ließ zwar keine Untersuchung mit stark auflösenden Spektralapparaten zu, aber der Unterschied der Linienbreite ließ sich leicht dadurch zeigen, daß die Strahlung der schmalen direkt erregten D-Linien von Natriumdampf gleicher Temperatur wesentlich stärker absorbiert wird als die verbreiterten indirekt angeregten.

---

[1]) Bohr, N.: ZS. f. Phys. Bd. 2, S. 423. 1920.

[2]) Cario, G. u. Franck, J.: ZS. f. Phys. Bd. 17, S. 202. 1923.

Die einfachsten Verhältnisse hat man bei Untersuchung des Einflusses von Zusatzgasen auf die Resonanzfluoreszenz einatomiger Gase besonders dann, wenn zwischen dem Anregungsniveau und dem Normalzustand sich kein metastabiles Zwischenniveau befindet. Diese Bedingung ist bei den bisher untersuchten Substanzen nur beim Natrium bei Anregung mit den D-Linien erfüllt, wir wollen jedoch hier auch die entsprechenden Resultate über die Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers besprechen und auf den Einfluß der dem $2\ ^3P_1$-benachbarten $2\ ^3P_0$- und $2\ ^3P_2$-Zustände weiter unten eingehen. Untersuchungen über die Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz von Hg und Na sind, wie oben erwähnt, schon seit längerer Zeit gemacht. Die Resultate sind jedoch für das vorliegende Problem nicht verwendbar, da die sekundären Effekte, die durch Linienverbreiterung entstehen, bei ihnen in unkontrollierbarer Weise in die Ergebnisse eingehen. Die Fluoreszenz wird in Na und Hg-Dampf bei niederen Drucken nur durch den Kern der Resonanzlinien angeregt. Nun sind aber bei den starken Lichtquellen, die man zur Anregung braucht, selbst bei Anwendung von Vorsichtsmaßregeln die Resonanzlinien partiell umgekehrt. Durch Gaszusatz wird, insbesondere wenn der Druck steigt, die Absorptionslinie im Fluoreszenzgefäß verbreitert, so daß die Atome nunmehr auch auf die Frequenzen der breiten anregenden Linie ansprechen, die im nicht durch Selbstumkehr geschwächten Gebiet liegen. Daher kann die Ausnützung der primären Strahlung zur Anregung unter Umständen ungeheuer zunehmen und die Auslöschung unter Umständen sogar überkompensieren. In der Tat haben Wood und Dunoyer bei Zusatz von derart schwach auslöschenden Edelgasen nur eine Verstärkung der Fluoreszenzintensität erhalten. Um diese Effekte zu vermeiden bzw. in meßbarer Weise berücksichtigen zu können, muß man daher mit der sekundären Resonanzfluoreszenz arbeiten. Nach den Resultaten von Wood[1]), Malinowski[2]) und Rump[3]) wissen wir, daß die Breite der Resonanzemissionslinie, die in Quecksilberdampf oder Natriumdampf durch eine breite Linie angeregt wird, bei tiefen Drucken gleich der Dopplerbreite bei der betreffenden Temperatur im Resonanzgefäß

[1]) Wood, R. W.: Phys. ZS. Bd. 13, S. 353. 1912.
[2]) Malinowski, A. ν_i: Ann. d. Phys. Bd. 44, S. 935. 1914.
[3]) Rump, W.: ZS. f. Phys. Bd. 29, S. 196. 1924.

ist. Selbstumkehr läßt sich für die monochromatische Emission, d. h. für das Licht der von Wood sogenannten Resonanzlampe völlig vermeiden. Man nimmt nun die Resonanzlampe als Lichtquelle und regt mit ihr die sekundäre Resonanz an. Ihre Intensität wird in Abhängigkeit vom Gaszusatz gemessen. Eine Verbreiterung der Absorptionslinie im sekundären Resonanzgefäß ergibt dann eine weitere Lichtschwächung neben der durch Stöße zweiter Art bewirkten, die aber durch Untersuchung der Änderung der Stärke der Absorption berücksichtigt werden kann. Bezüglich der Ver-

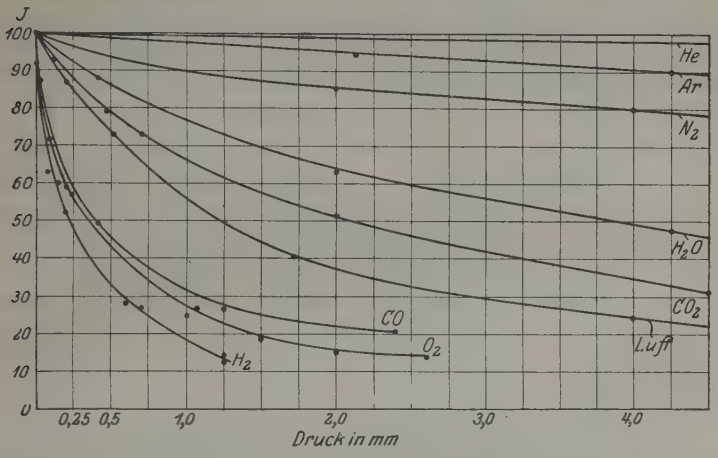


Abb. 47.

meidung bzw. Berücksichtigung weiterer Fehlerquellen z. B. Einflüsse der Polarisation auf die Lichtstärke usw. mag auf die Originalarbeiten selbst verwiesen werden.

Abb. 47 und Abb. 48 geben Beispiele für die Auslöschung der Quecksilberresonanzfluoreszenz und der *D*-Linienresonanzfluoreszenz durch beigemischte Gase. Sie sind den Dissertationen von Stuart[1]) und R. Mannkopff[2]) entnommen. Um aus dem Halbwertsdruck der Zusatzgase vergleichbare Werte für die Ausbeute an Stößen zweiter Art entnehmen zu können, muß man, wenn die Lebensdauer des Anregungszustandes bekannt ist, alle Daten auf den gleichen Wirkungsradius beziehen. Wie auf S. 201.

---

[1]) Stuart, H.: ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 262. 1925.
[2]) Mannkopff, R.: ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 315. 1926.

ausgeführt, ist sowohl für den $2\,^3P_1$-Zustand des Quecksilbers, wie für den $2\,P_{1,2}$-Zustand des Natriums die mittlere Lebensdauer des Anregungszustandes gut bekannt. Als Normalwert des Wirkungsradius wird derjenige benutzt, der sich aus dem Halbwertsdruck des am stärksten auslöschenden Gases berechnet, wenn man für dieses die Ausbeute gleich 1 setzt. Bei der Quecksilberresonanzstrahlung hat man mehrere sehr stark auslöschende Gase zur Verfügung, die umgerechnet auf gleiche Stoßzahl innerhalb der Genauigkeitsgrenze, mit der die gaskinetischen Stoß-

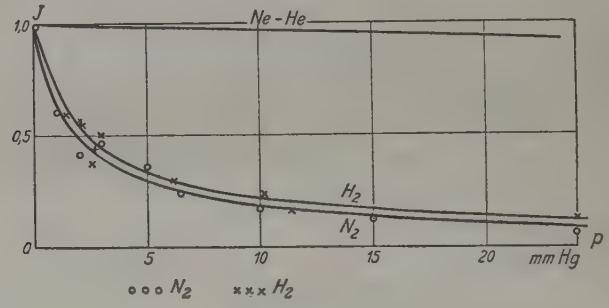


Abb. 48.

radien bekannt sind, gleich stark auslöschen. Das sind die Gase H_2, O_2 und CO. Berechnet man hieraus den Wirkungsradius des angeregten Hg-Atoms, so erhält man den dreifachen Wert des gaskinetisch für das normale Atom angegebenen Wert. Setzt man ihn für die anderen Gase ein, so findet man, daß bei Kohlensäure im Mittel etwa jeder fünfte Zusammenstoß auslöscht; mit Wasserdampf ist die Ausbeute $\frac{1}{10}$, bei Stickstoff $\frac{1}{80}$; bei Argon ergibt die Rechnung eine Ausbeute von $\frac{1}{500}$, beim Helium sogar nur etwa $\frac{1}{3000}$. Die Zahlen für die Edelgase können naturgemäß höchstens der Größenordnung nach stimmen, da hier schon sehr kleine Verunreinigungen viel ausmachen können. Wie wir weiter unten zu zeigen haben, entsprechen sie und auch die Zahlen beim Stickstoff übrigens nicht der Ausbeute an Stößen zweiter Art, die zum Normalzustande führen, sondern es kommen wesentlich öfter, vielleicht sogar ausschließlich, die Übergänge in den benachbarten metastabilen $2\,^3P_0$-Zustand vor, von dem aus durch Stöße erster Art eine Rückkehr in den $2\,^3P_1$-Zustand oder durch Stöße zweiter

Art (mit Verunreinigungen, siehe weiter unten) ein Übergang in den Normalzustand erfolgen kann.

Schließlich seien einige Worte gesagt über die oben kurz erwähnte Auslöschung der Resonanzfluoreszenz durch Steigerung des Quecksilberdruckes. Die Ausbeute an Stößen zweiter Art beim Zusammenstoß von angeregtem Hg mit normalen Hg-Atomen läßt sich aus diesen Beobachtungen fürs erste nur qualitativ entnehmen. Sie ist offenbar klein, wenn auch anscheinend größer als die der Edelgase. Im übrigen gelten dieselben Bemerkungen wie für die Edelgase, wie ebenfalls aus weiter unten zu besprechenden Experimenten folgt.

Setzen wir in gleicher Weise bei der *D*-Linienfluoreszenz die Ausbeute des am stärksten auslöschenden Gases, des Stickstoffs, zu Eins ein, so erhalten wir für den Wirkungsradius des angeregten Na-Atoms den 4,4fachen gaskinetischen Radius. Unter Benutzung dieses Wertes ergibt sich für Wasserstoff eine Ausbeute von etwa $\frac{1}{2}$, für ein Gemisch von Ne und He ein Wert von etwa $\frac{1}{60}$. Für die Edelgase kann die Auslöschung durch sekundäre Einflüsse beträchtlich zu groß erscheinen. Die Werte für die Ausbeute an stark auslöschenden Gasen dürften jedoch der Wahrheit recht nahe kommen. Vergleicht man die Wirkung der Zumischungen für die Resonanzfluoreszenz des Na und des Hg, so fällt auf, wie verschieden sich die beiden angeregten Atome verhalten. Stickstoff, der die Hg-Fluoreszenz sehr wenig beeinflußt, ist bei der *D*-Linienfluoreszenz am wirksamsten. Auch scheinen die Edelgase die *D*-Linienfluoreszenz mehr zu beeinflussen als die Quecksilberresonanzfluoreszenz. Wasserstoff, der ein kleines Molekulargewicht hat und elektropositiv ist, also nach den oben erwähnten älteren Beobachtungen z. B. beim Jod sehr wenig wirksam ist, hat bei der Hg-Resonanz eine viel größere Wirkung als der Wasserdampf mit seiner großen Elektronenaffinität. Wenn somit eine einfache Beziehung zu den individuellen Eigenschaften der Atome und Moleküle nicht ersichtlich ist, so fällt doch auf, daß allgemein die einatomigen Gase, die zur Anregung einen höheren Energiebetrag gebrauchen als im angeregten Atom vorhanden ist, eine kleine Ausbeute an Stößen zweiter Art verursachen. Bei diesen Gasen kommt nur eine vollkommene Überführung von Anregungsenergie in Translationsenergie in Betracht. Die mehratomigen Gase, bei denen die Anregungsenergie des Atoms in Schwingungs-

und Rotationsenergie und in der Grenze in Dissoziationsenergie überführt werden kann, wirken wesentlich stärker.

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß insbesondere stets dann eine große Ausbeute an Stößen zweiter Art eintreten wird, wenn sich beim Quantensprung keine oder fast keine (positive oder negative) Überführung von Translationsenergie in innere Energie ergibt. Das ist offenbar in zwei wesentlich verschiedenen Fällen möglich: Erstens nämlich, wenn der eine Stoßpartner dicht neben dem Term, in dem er sich befindet, noch einen oder mehrere weitere Terme besitzt; dann kann es vorkommen, daß dieser Stoßpartner seine Energie um einen sehr kleinen Betrag ändert, während die des anderen unverändert bleibt (oder in besonderen Fällen gleichfalls sich um einen kleinen Betrag ändert). Zweitens ist es bei passender Lage der Terme der Stoßpartner möglich, daß beide ihre Energien um gleiche oder fast gleiche Beträge in positivem und in negativem Sinne ändern; dieser Fall kann insbesondere bei zwei gleichen Stoßpartnern in verschiedenen Anregungszuständen (etwa einem angeregten und einem unangeregten Atom desselben Elements) eintreten. Das klassische Analogon der großen Wahrscheinlichkeiten eines quantenhaften Energieaustausches im letzteren Fall liegt offenbar darin, daß zwei schwingende Systeme (Atome), die durch schwache Wechselwirkungskräfte gekoppelt sind, in dem besonderen Falle, daß in beiden gewisse gleiche Frequenzen auftreten, durch Resonanzwirkung in einem starken Energieaustausch (durch sehr langsame Koppelungsschwingungen) stehen. Dieses klassische Analogon ist von Mensing[1]) und Holtsmark[2]) in etwas verschiedener Weise theoretisch behandelt worden. Bei der quantentheoretischen Anwendung dieser Untersuchungen muß jedoch berücksichtigt werden, daß quantentheoretisch nicht (wie klassisch) gleiche Atome im *gleichen* Zustand, sondern eben gleiche Atome in *verschiedenen* Zuständen Resonanz zeigen werden. Wenn man quantentheoretisch, wie oben erläutert, den Resonanzeffekt als erhöhte Wahrscheinlichkeit für einen sprunghaften Energieaustausch betrachtet, so wird man infolge der vergrößerten *Stoßdämpfung* eine Linienverbreiterung erhalten; beschreibt man die Resonanz rein klassisch durch langsame Koppelungsschwingungen, so kommt diese Linien-

[1]) Mensing, L.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 611. 1925.
[2]) Holtsmark, J.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 722. 1925.

verbreiterung dadurch zustande, daß die ungestörten Atomfrequenzen durch die Wechselwirkung etwas geändert werden. Die Untersuchung dieser Linienverbreiterung gibt ein Mittel, den unmittelbar nicht beobachtbaren resonanzartigen Energieaustausch zwischen Atomen gleicher Art festzustellen. Auch bei Fluoreszenzuntersuchungen läßt sich direkter als es aus der auslöschenden Wirkung von Zusatzgasen möglich ist, zeigen, daß der resonanzartige Energieaustausch bevorzugt ist. Wählt man als Zusatzgase zu dem fluoreszierenden solche, die im Normalzustande Eigenfrequenzen besitzen, die gleich oder kleiner sind als die Emissionsfrequenz der angeregten Atome, so muß ein Wandern der Anregungsenergie von der primär angeregten Gassorte auf die Atome des Zusatzgases stattfinden, die sich durch eine Lichtemission des Zusatzgases bemerkbar macht. Man hat dann zu erwarten, daß die Frequenzen am stärksten auftreten, die mit der Emissionsfrequenz der primär angeregten Atome fast übereinstimmen. Ferner sollten einatomige Zusatzgase mit diesen Eigenschaften die primäre Fluoreszenz stark schwächen, da jetzt nur kleine Energiemengen in Translationsenergie überführt werden.

Für die Hg-Resonanzstrahlung lassen sich diese Vorgänge auf sehr einfache Weise beobachten, man nennt sie wegen der Analogie zur sensibilisierten photochemischen Reaktion sensibilisierte Fluoreszenz. Zum Nachweis der sensibilisierten Fluoreszenz bestrahlt man ein Gemisch von Quecksilberdampf und einem zweiten Metalldampf, der die verlangten Eigenschaften hat, mit Licht der Linie 2536,7 und nimmt die auftretende Fluoreszenz spektroskopisch auf. Bisher sind Versuche mit Zumischung von Thallium, Blei, Wismuth, Silber und Cadmium, Indium und Zink[1]) mit gerade dem erwarteten Erfolge gemacht. Bei mäßiger Temperatur treten alle Spektrallinien des Zusatzgases, deren Anregungsspannung unterhalb 4,9 Volt liegt, sehr deutlich auf. Z. B. kann man die sensibilisierte Fluoreszenz des Thalliums, welche eine im Grünen gelegene starke Linie besitzt, so hell bekommen, daß sie einem größeren Zuschauerkreis demonstrierbar ist. Dabei ist die

[1]) Franck, J.: ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 259, 1922. Cario, G.: ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 185. 1922. Kopfermann, H.: ebenda Bd. 21, S. 316. 1924. Cario, G. u. Franck, J.: ebenda Bd. 17, S. 202. 1923. Donat, K.: ebenda Bd. 29, S. 345. 1924. Loria, S.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 573. 1925. Winans, J. G.: Nat. Acad. Amer. Bd. 11, S. 738. 1925.

Intensitätsverteilung der Linien nicht die normale, sondern es scheinen die Linien, deren Anregungsspannung eben unterhalb 4,9 Volt liegt, wie erwartet, besonders bevorzugt zu sein. Mit Sicherheit läßt sich jedoch die letztere Behauptung bisher noch nicht beweisen, da die Intensität der beobachteten Linien zum Teil durch Reabsorption der Strahlung und erst auch durch weitere Stöße zweiter Art verändert sein kann. Bei höherer Temperatur 800—900° C treten schwächer einige Linien auf, deren Anregungsspannung die der Hg-Resonanzlinie um einen Bruchteil von 1 Volt übersteigen. Man hat dann ein Zusammenwirken von Translationsenergie und Anregungsenergie vor sich; die gesamte verfügbare Energie, ganz gleich in welcher Form sie vorhanden ist, kann zur Anregung eines Stoßpartners herangezogen werden. (Wir werden später einen Fall zu besprechen haben, bei dem sogar Lichtabsorption im Augenblick des Stoßes eine Rolle spielt.) Die Translationsenergie spielt auch hier das Energiereservoir zur Aufnahme bzw. Abgabe von Energiewerten, die bei Erreichung eines bestimmten Quantenzustandes fehlen, bzw. übrig bleiben. Die Überschreitung der 4,9 Voltgrenze, die in einem Falle (beim Cadmium) sogar bis 1,4 Volt geht, muß nicht immer in einem einzelnen Elementarakte aus der Translationsenergie gedeckt werden, sondern es kann Anregung in Stufen vorliegen, besonders wenn eine metastabile Anregung als Zwischenstufe in Frage kommt.

Experimentelle Einzelheiten und Vorsichtsmaßregeln sollen hier übergangen werden; sie sind ausführlich in den Originalarbeiten diskutiert. Nähere Erwähnung verdient jedoch das Resultat, daß die Helligkeit der sensibilisierten Fluoreszenz auffällig groß ist, selbst wenn der Druck des zugemischten Metalls absolut sehr klein ist und auch klein gegen den Druck des Quecksilberdampfes. Qualitativ wird man daraus auf große Wirkungsquerschnitte schließen. Einen wesentlichen Einfluß muß aber auch jeder Effekt haben, der die Verweilzeit der Anregungsenergie im Quecksilberdampf vergrößert. Dieser Effekt liegt vor, wenn Quecksilberatome im $2\,^3P_1$-Zustand durch Zusammenstöße mit andern Atomen in die benachbarten metastabilen $2\,^3P_0$- und $2\,^2P_2$-Zustände überführt werden. Denn da die Lebensdauer dieser Zustände praktisch nur durch Stöße erster und zweiter Art begrenzt ist, so kann der metastabile Zustand längere Zeit be-

stehen bleiben, bis z. B. ein Zusammenstoß mit dem Zusatzgas erfolgt, der zur Abgabe der Anregungsenergie des Quecksilbers und zur Anregung des fremden Atoms führt. Es macht dabei im Endeffekt nichts aus, ob diese Übergangswahrscheinlichkeit der Anregungsenergie Eins oder wesentlich kleiner ist, wenn nur die Voraussetzung erfüllt ist, daß die metastabilen Zustände gegen Zusammenstöße mit allen andern im Gefäß vorhandenen Atomen und Molekülen unempfindlich sind. Eine Verunreinigung, die strahlungslose Übergänge in den Normalzustand ergibt, muß natürlich weitgehend vermieden werden.

Von diesem Gedankengang ausgehend ist ferner der Einfluß von weiteren Zusatzgasen auf die sensibilisierte Fluoreszenz geprüft worden, indem insbesondere solche Gase zugesetzt wurden, von denen man erwarten konnte, daß sie bei Zusammenstößen ähnlich wie Quecksilber wirken. Nach den obigen Ausführungen sind das Edelgase und in beschränktem Maße der Stickstoff. Sie sollten ebenfalls Übergänge in die metastabilen Zustände hervorrufen, ohne die sensibilisierte Fluoreszenz selbst stark zu beeinträchtigen. (Die oben besprochenen quantitativen Untersuchungen lagen allerdings damals noch nicht vor, wohl aber qualitative Erfahrungen.) Ein Zusatz von Ne, He, A oder N_2 muß danach die sensibilisierte Fluoreszenz verstärken, Zusatz von Wasserstoff dagegen sie zum Verschwinden bringen. Die von Donat in seiner Dissertation gemachten Beobachtungen mit Wasserstoffzusatz zeigen, daß in der Tat die sensibilisierte Fluoreszenz und die Resonanzfluoreszenz in gleicher Weise bei geringen Zusätzen ausgelöscht werden; dagegen ergeben Zusätze von Argon und Stickstoff eine sehr große Verstärkung der sensibilisierten Fluoreszenz. Dieses letztere Resultat ist neuerdings in einer ausführlichen Arbeit von Loria (a. a. O.) bestätigt worden. Bemerkenswert ist, daß die sensibilisierte Fluoreszenz sogar noch bei sehr starken Zusätzen von Stickstoff bei Donat bis zu einer halben Atmosphäre stärker ist als ohne Zusatz[1]). Das spricht dafür, daß durch Zusammen-

[1]) Die Kurven, die die Abhängigkeit der Lichtstärke vom Zusatz der Gase Stickstoff und Argon ergeben, sehen bei Donat und bei Loria verschieden aus. Übereinstimmung herrscht aber in bezug darauf, daß die Helligkeit der einzelnen Linien eine verschiedene Funktion des Zusatzgasdruckes ist. Einzelheiten zu bringen ist wegen der Verschiedenheit der Resultate der beiden Autoren und wegen des erwähnten möglichen Ein-

stöße mit Stickstoff Quecksilberatome zwar oft aus dem $2\,^3P_1$-Zustand in den $2\,^3P_0$-Zustand, aber praktisch überhaupt nicht in den Normalzustand überführt werden. Wie hiermit die relativ starke Auslöschung der Hg-Resonanz durch Stickstoff (siehe die Kurve auf S. 223) in Einklang zu bringen ist, wird noch weiter unten zu schildern sein. Sehr ähnliche Resultate haben Orthmann und Pringsheim[1]) neuerdings erhalten. Sie konnten zeigen, daß der Quecksilberdampfdruck selbst zu bis etwa $1^1/_2$ Atmosphärendruck gesteigert werden kann, ohne daß ein Verschwinden der sensibilisierten (Thallium-) Fluoreszenz dadurch hervorgerufen wird. Hieraus folgt, daß Zusammenstöße von Quecksilberatomen im $2\,^3P_1$-Zustand mit andern Quecksilberatomen eine ähnliche Wirkung haben wie Zusammenstöße mit Argon und Stickstoffatomen. Auch hier ist über den Vergleich dieser Erfahrung mit der auslöschenden Wirkung der Drucksteigerung des Quecksilberdampfes später noch zu berichten.

Die durch die erwähnten Versuche über sensibilisierte Fluoreszenz indirekt erschlossenen Resultate über die Häufigkeit von Übergängen des Quecksilbers im $2\,^3P_1$-Zustand in die benachbarten metastabilen Zustände unter der Einwirkung von Zusammenstößen lassen sich aus Versuchen von Wood direkt entnehmen. Die erste Arbeit von Wood[2]) über dies Gebiet ist unabhängig von Donats Arbeit kurz nach ihr erschienen. Es

flusses der Verbreiterung der Absorptionslinie noch verfrüht. Herr Loria macht bei der Donatschen Untersuchung den Einwand, daß der Thalliumdampfdruck bei ihm vom Druck des Zusatzgases abhinge, da das Gefäß nicht abgeschmolzen war und das Thallium verschieden schnell aus dem Gefäß herausdiffundieren könne. Der Einwand scheint uns nicht zutreffend, da (was Herr Loria nicht wissen konnte) die Versuchsanordnung des Hauptgefäßes so getroffen war, daß es über ein mit festem Thallium gefülltes Rohr, das sich über ein großes Stück im Ofen selbst befand, mit der übrigen Apparatur verbunden war. Dann findet Diffusion und Druckgefälle nur im Zuleitungsrohre, nicht im Beobachtungsrohr statt. Wir fanden diese Anordnung besser als das Abschmelzen des Quarzrohres, da hierbei immer etwas Gas freigemacht wird. Der Unterschied in den Resultaten von Donat und von Loria könnte vielleicht gerade dadurch bedingt sein, daß im Zusatzgas des Herrn Loria Verunreinigungen beim Abschmelzen entstanden sind.

[1]) Orthmann, W. u. Pringsheim, P.: ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 626. 1926.

[2]) Wood, R. W.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 108, S. 679. 1924; Phil. Mag. Bd. 50, S. 775. 1925.

handelt sich in ihr um eine Wiederholung und Erweiterung der bekannten Versuche von Füchtbauer (vgl. S. 137) über die stufenweise Anregung der Fluoreszenz des Quecksilbers. Bei sehr starker Bestrahlung von Quecksilberdampf niederen Druckes mit dem gesamten Licht der Quecksilberlampe kann man, wie Füchtbauer zeigte, auch fast das gesamte Quecksilberspektrum in Fluoreszenz erhalten[1]). Die Fluoreszenz der höheren Linien entsteht dabei dadurch, daß die einzige Absorptionslinie des Quecksilberdampfes, die die Quarzwände mit genügender Stärke durchdringt, Quecksilberatome in den $2\ ^3P_1$-Zustand überführt. Entstehen sie durch die starke Einstrahlung genügend oft, so wird die Absorption dieser angeregten Atome merklich. Sie absorbieren die von der Hg-Lampe emittierten Linien, die $2\ ^3P_1$ als tieferen Term besitzen und führen somit zur Fluoreszenz der entsprechenden Linien. Wood ergänzte diese Versuche wesentlich, indem er nicht alle Linien der Lampe auffallen ließ, sondern nur bestimmte Gruppen, und studierte auf diese Weise die Serienzusammenhänge. Er fand dabei Abweichungen von dem Verhalten, das er nach dem bekannten Serienschema erwartete, indem zu viel Linien erschienen. Insbesondere ergab sich dieser Effekt, wenn außer dem Quecksilberdampf noch andere Gase im Fluoreszenzrohr sich befanden. Daraufhin wurde nun systematisch der Einfluß des Zusatzes von Gasen, insbesondere Stickstoff, untersucht und es zeigte sich, daß hierdurch die Fluoreszenz der höheren Linien wesentlich verstärkt wurde, wobei besonders stark alle die Glieder in Erscheinung traten, deren höherer Term durch Absorption vom $2\ ^3P_0$-Zustand aus erreicht wird. Ferner beobachtete Wood eine Bande in Emission, die sich als sensibilisierte Fluoreszenz von Verunreinigungen erweist. Wood stellte dann durch direkte Messung der Absorption fest, daß, wie hiernach zu erwarten, bei Zumischung des Stickstoffs sich die Atome im $2\ ^3P_0$-Zustand äußerst stark angereichert haben. Weitere Einzelheiten, die Wood noch näher untersuchen will, sollen hier nicht ausführlich gebracht werden. Sie scheinen, soweit bisher ersichtlich, alle erklärbar, wenn man die Wirkung der Stöße zweiter Art heranzieht und ferner annimmt, daß die Terme als verschieden empfindlich gegen die Zusammenstöße sind. Auch in dieser Hinsicht wird

[1]) Winans, J. G.: Proc. Nat. Akad. Amer. Bd. 11, S. 738. 1925 hat eine entsprechende Untersuchung in Zinkdampf durchgeführt.

die Fortsetzung der Woodschen Untersuchung viel neues ergeben. Der Erklärung, die Wood selbst gibt, daß es sich bei diesen Effekten um eine Wirkung des aktiven Stickstoffes handele, der seinerseits durch das angeregte Quecksilber aktiviert wird, können wir uns nicht anschließen, halten seine Arbeit vielmehr für eine sehr wichtige Erweiterung der Untersuchungen über Stöße zweiter Art.

§ 5. Begrenzung der Lebensdauer metastabiler Zustände durch Stöße.

Wir wenden uns nunmehr zu den Untersuchungen über die Effekte, die die Lebensdauer metastabiler Zustände begrenzen. Ein Teil desselben ist schon im Kapitel III besprochen, besonders das, was sich auf den metastabilen Zustand des Heliums bezieht und einiges über die metastabilen Zustände anderer Edelgase und des Quecksilbers. An dieser Stelle sollen die dort erwähnten Tatsachen ergänzt werden durch eine Besprechung der Arbeiten, die Zahlenangaben über die Lebensdauer metastabiler Zustände unter möglichst definierten Bedingungen enthalten, so daß sich feststellen läßt, welche Elementarprozesse für die Beendigung der Lebensdauer der metastabilen Zustände in Frage kommen. Es mag noch einmal erwähnt werden, daß die ungestörten metastabilen Atome eine Lebensdauer haben[1]), die nur praktisch durch äußere Einwirkungen begrenzt wird. Als solche kann sowohl die Strahlung wirken, die von den metastabilen Atomen absorbiert wird, als auch Zusammenstöße erster und zweiter Art mit beliebigen atomaren Gebilden oder festen Körpern. Schließlich kann auch das Eintreten einer chemischen Bindung eine Rolle spielen. Den Einfluß äußerer elektrischer und magnetischer Felder rechnen wir nicht hierher, da durch ihr Vorhandensein die Auswahlregeln durchbrochen wurden. Es treten dann in gewissen Fällen unter Lichtemission Übergänge auf wie bei unstabilen Termen, d. h. aber, daß unter diesen Bedingungen die betreffenden Terme dann nicht als metastabil zu gelten haben.

[1]) Abgesehen von denjenigen, die durch Quadrupolstrahlung nach einer mittleren Lebensdauer von etwa 10^{-2} sec in tiefere Zustände zurückkehren können, wozu nötig ist, daß ein solcher Übergang durch zwei nacheinander erfolgende „erlaubte" Quantensprünge möglich ist.

Die ersten Arbeiten, in denen über die oben erwähnten Erfahrungen hinaus zahlenmäßige Aussagen über die Lebensdauer metastabiler Zustände gemacht werden, sind von KANNENSTINE[1]), MARSHALL[2]) und DEMPSTER[3]) ausgeführt. Sie beziehen sich auf die metastabilen Zustände des Heliums und des Quecksilbers. Gemessen wird die maximale Zeitdauer in der nach Aufhören der Bildung metastabiler Atome sich dieselben nachweisen lassen. Als Indikator für ihr Vorhandensein wird die gegenüber dem Normalzustand wesentlich verkleinerte Ionisierungsspannung benutzt. Auf diese wird aus der Charakteristik von Niederspannungsbögen geschlossen, die zwischen einer glühenden und einer kalten, Elektrode mit Wechselstrom variabler Frequenz betrieben werden. Der Bogen brennt nur in der Phase, in der die heiße Elektrode Kathode ist. Er zündet bei der Ionisierungsspannung (bzw. bei der Resonanzspannung, wenn die Glühkathode sehr viel Elektronen emittiert). Während der Halbphase, in der der Bogen besteht, werden naturgemäß auch viel metastabile Atome gebildet, die bei kleiner Wechselzahl in der stromlosen Phase wieder vollkommen verschwinden. Folgen die Wechsel aber schnell genug, so daß genügende Mengen von metastabilen Atomen die positive Phase überdauern können, so sollte der Lichtbogen bei der Ionisierungsspannung der metastabilen Atome wieder zünden. Die Stromspannungskurven werden in diesen Arbeiten mit einem BRAUNschen Rohr aufgezeichnet und in der Tat wird der erwartete Verlauf gefunden (im Helium von KANNENSTINE und im Quecksilber von MARSHALL). Aus der Frequenz, bei der das Zünden des Bogens noch bei der niedrigeren Spannung erfolgt, entnimmt KANNENSTINE für Helium im $2\,^3S$-Zustand eine Lebensdauer von mindestens $2 \cdot 10^{-3}$ sec und MARSHALL für Hg im $2\,^3P_2$ Zustand-Werte von mindestens $\frac{1}{22}$ sec. MARSHALL ergänzt diese Untersuchungen durch Aufnahme der Charakteristik bei Anwendung von Gleichstrom. Wird hier die Spannung plötzlich verkleinert, so stellt sich der neue Stromwert nicht sofort, sondern allmählich ein. Aus den erhaltenen Kurven schließt er auf eine Lebensdauer

[1]) KANNENSTINE, F. M.: Astroph. J. Bd. 55, S. 345. 1922; Bd. 59, S. 133. 1924. Phys. Rev. Bd. 19, S. 540. 1922; Bd. 20, S. 115. 1922; Bd. 23, S. 108. 1924.

[2]) MARSHALL, M.: Astroph. J. Bd. 60, S. 243. 1924.

[3]) DEMPSTER, A. J.: Astroph. J. Bd. 59, S. 142. 1924.

des $2\,p_3$-Zustandes von $\frac{1}{170}$ sec. Dempster zeigt mit Bezug auf diese Arbeiten, daß die Resultate sich nicht durch eine einmal von Compton gemachte Annahme deuten lassen, die für die Lebensdauern normale (Größenordnung 10^{-7} sec) Werte annimmt, aber ein Wandern des Anregungszustandes von Atom zu Atom unter Ausstrahlung und Absorption vermutet.

Aber auch gegen die geschilderte Deutung der Messungen kann man Bedenken haben, da sich zeigt, daß die aus ihr sich ergebende Lebensdauer des metastabilen Heliums (nach Kannenstine) gegen Verunreinigungen nicht sehr empfindlich ist und daß das gleiche (nach Marshall) für den $2\,^3P_0$-Zustand des Quecksilbers zutreffen soll. Hier würde ein Widerspruch zu den im Kap. III und näher oben in diesem Kapitel beschriebenen Erfahrungen bestehen. In der Tat ist es nach einer neuen Untersuchung Eckarts[1]) äußerst zweifelhaft geworden, ob diese Messungen überhaupt mit der Lebensdauer metastabiler Zustände etwas zu tun haben. Nach Eckart erklären sich die Beobachtungen durch einen Strom, der von positiven Ionen getragen wird, die durch ihre Trägheit sich noch eine Zeit nach Aufhören der Ionisationsprozesse zwischen den Elektroden befinden. Eckarts Wiederholungen und Kontrollmessungen an einer der Kannenstineschen Apparatur nachgebauten Anordnung sprechen sehr für seine Deutung. Ob auch neben den Ionen metastabile Atome für das Auftreten des Stroms eine Rolle spielen, könnte durch gleichzeitige spektroskopische Untersuchung zum mindesten beim Helium ermittelt werden. Wenn der Bogen bei kleiner Spannung nur von metastabilen Orthoheliumatomen unterhalten wird, so sollte dessen Spektrum ganz überwiegend sein, da die Wahrscheinlichkeit des Übergangs zum Parhelium auch unter der Einwirkung der Elektronenstöße klein ist. Unter Benutzung eines Spektroheliographen wird eine solche Untersuchung möglich.

Erfreulicherweise gibt es nun eine andere Methode zur direkten Messung der Lebensdauer metastabiler Atome, die von dieser Unsicherheit frei ist. Sie knüpft an die im Kapitel III erwähnten Arbeiten von Paschen[2]) und insbesondere von Meissner[3]) an, in denen die Metastabilität einiger Terme in stromdurch-

[1]) Eckart, C.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 454. 1925.
[2]) Paschen, F.: Ann. d. Phys. Bd. 45, S. 625. 1914.
[3]) Meissner, K. W.: Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 124. 1925.

flossenen Edelgasen durch die besonders starke Absorption von Linien, die von ihnen als Grundzustand ausgehen, nachgewiesen wird. Meissner[1]) und Dorgelo[2]) benutzten das allmähliche Verschwinden der Absorption nach Aufhören der Anregung zur Messung der Lebensdauer dieser Terme. Im Prinzip ist danach das Verfahren ganz ähnlich wie das von Kannenstine und Marshall; der wesentliche Fortschritt beruht darin, daß keine indirekten Schlüsse aus der Stromcharakteristik gemacht werden, sondern das Vorhandensein der Terme so direkt wie möglich festgestellt wird. Untersucht sind bisher die metastabilen Terme s_5 und s_3 des Neons sowie $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ des Quecksilbers. In der Anordnung von Dorgelo, mit der die ausführlichsten Untersuchungen gemacht sind, diente als Lichtquelle für das Primärlicht ein Spektralrohr, das mit dem betreffenden Gas gefüllt und mit konstantem Strom betrieben wurde. Das ausgesandte Licht fällt durch den Schlitz in einer rotierenden Kommutatorscheibe und durch das mit dem zu untersuchenden Gas gefüllten Absorptionsrohr auf den Spektrographenspalt. Die Kommutatorscheibe dient ferner als rotierender Stromschlüssel. In einer bestimmten Stellung der Scheibe wird eine Spannung an das Absorptionsrohr gelegt und sofort wieder der Stromkreis unterbrochen. Das Rohr wird also durch Stromstöße angeregt, die eine kurze Zeit, bevor der Lichtblitz vom Primärrohr hindurchgeht, beendet sind. Man stellt fest, wie groß der zeitliche Abstand zwischen Anregung und Lichtblitz sein muß, damit die Schwächung des vom Primärrohr emittierten Lichtes im Absorptionsrohr gerade verschwindet. Naturgemäß werden nur die Linien geschwächt, die von den metastabilen Atomen absorbiert werden. Die so gemessene Zeit ist dann gleich der Lebensdauer der metastabilen Zustände. In sehr reinem Neon erhält Dorgelo für den höheren s_2-Zustand eine Lebensdauer von $\frac{1}{2000}$ sec, für den s_5-Zustand $\frac{1}{240}$ sec. Letzterer Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Meissner (a. a. O.) erhaltenen Wert von 0,0038 sec. Für den $2\,^3P_0$- und $2\,^3P_2$-Zustand des Quecksilbers ergeben sich ähnliche Zeiten. Sehr kleine Verunreinigungen insbesondere durch H_2 lassen die Lebensdauer auf mit dieser An-

[1]) Meissner, K. W.: Phys. ZS. Bd. 26, S. 687. 1925.

[2]) Dorgelo, H. B: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 766. 1925; Physica Bd. 5 S. 429. 1925.

ordnung unmeßbar kleine Beträge herabsinken. Eine Temperaturerhöhung im reinen Gas setzt die Lebensdauer ebenfalls stark herab; sie geht bei einer Temperatursteigerung von Zimmertemperatur auf 80° C auf etwa die Hälfte. Das Bedenken, daß die metastabilen Terme durch Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen im Absorptionsrohr nach Aufhören der Entladung nachgebildet werden könnten, zerstreut Dorgelo, indem er zeigt, daß durch Anbringung elektrischer Felder das Resultat sich nicht ändert.

Hier liegen wirklich leicht übersehbare Verhältnisse vor, die man für Neon an Hand des Termschemas studieren kann.

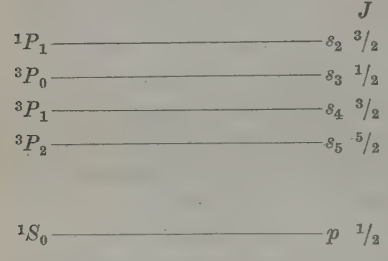


Abb. 49.

Der Unterschied der Lebensdauer des s_3 und s_5-Zustandes ergibt sich aus der Lage der Energieniveaus. Durch Stöße zweiter Art ist von s_3 ein Übergang in den eng benachbarten instabilen s_4-Zustand möglich oder in den s_5-Zustand, der dadurch angereichert wird. Ein Übergang in den weit entfernten Grundzustand erfolgt durch Zusammenstöße mit Neon entsprechend den obigen Ausführungen nicht oder nur mit verschwindender Wahrscheinlichkeit. Der s_5-Zustand, für den durch einen Stoß zweiter Art nur der Übergang zum Grundzustand möglich wäre, ist daher langlebiger. Wodurch wird aber seine Lebensdauer auf $\frac{1}{240}$ sec begrenzt? Kaum durch Stöße zweiter Art, sondern durch Stöße erster Art, die das Atom in den instabilen s_4-Zustand heraufheben.[1]) Da die Energiedifferenz zwischen s_5 und s_4 0,05 Volt beträgt, die etwa 2mal größer ist als die mittlere Energie bei Zimmertemperatur, so sind diese Stöße erster Art naturgemäß seltener als die Stöße zweiter Art. Ihre Häufigkeit muß aber mit wachsender Temperatur schnell zunehmen[2]). Dadurch erhalten wir zugleich ein Verständnis für die schnelle Abnahme der Lebensdauer mit wachsender Temperatur. Beim Quecksilber liegen naturgemäß die Verhältnisse ganz ähnlich. Der 2 $^3P_2$-Zustand ist kurzlebiger,

[1]) Damit erklärt sich auch die früher erwähnte Beobachtung von Lyman und Saunders, Kap. III, § 12, S. 160.

[2]) Das ist aus der auf S. 192 Anm. 1 erwähnten Formel zu entnehmen.

da er durch Stöße zweiter Art in den instabilen $2\,{}^3P_1$-Zustand und in den $2\,{}^3P_0$-Zustand übergehen kann; der $2\,{}^3P_0$-Zustand wiederum wird bei Zusammenstößen mit den reinen Gasen hauptsächlich durch Stöße erster Art (Übergang zu $2\,{}^3P_1$) aufgehoben. Sehr kleine Verunreinigungen mit Gasen (z. B. H_2), gegen die die metastabilen Terme empfindlich sind, ergeben sofort ein Absinken der Lebensdauer der metastabilen Zustände unter die Grenze, die sich nach der Dorgeloschen Methode noch messen läßt.

Wenn somit die instabilen Terme des Neons und des Quecksilbers durch Zusammenstöße mit Edelgasen Quecksilber und Stickstoff oft in benachbarte metastabile Terme übergehen und wenn diese wiederum bei Zusammenstößen mit diesen Atom- oder Molekülsorten selten einen Stoß zweiter Art erleiden, dagegen gegen Stöße erster Art empfindlich sind, so tritt die Frage auf, wie die relativ starke Auslöschung der Resonanzfluoreszenz bei Steigerung des Quecksilberdruckes oder des Drucks des zugesetzten Stickstoffs zu erklären ist. Man wird es für möglich halten, daß die bei höheren Drucken äußerst schwer vermeidlichen Verunreinigungen dabei eine Rolle spielen. Wird z. B. Quecksilber aus dem $2\,{}^3P_1$-Zustand bei Zimmertemperatur in den $2\,{}^3P_0$-Zustand überführt und bleibt in diesem Zustand ca. $\frac{1}{200}$ sec, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß es in dieser Zeit mit einem Molekül einer Verunreinigung zusammenstößt, die einen Stoß zweiter Art ergibt. Wird man mit wachsender Temperatur die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß erster Art, der eine Rückkehr in den 2^3P_1-Zustand ergibt, größer, so wird der Einfluß etwaiger Verunreinigungen kleiner werden. Die Möglichkeit bei der sensibilisierten Fluoreszenz mit Stickstoffdrucken von $^1/_2$ Atmosphären und Quecksilberdrucken von $1^1/_2$ Atmosphären arbeiten zu können, ohne eine wesentliche Abschwächung derselben zu erhalten, liegt dann an der bei diesen Versuchen benutzten hohen Temperatur. Cario und Franck haben daher (in noch nicht publizierten Versuchen) die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers bei 750° C studiert. Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen Stickstoff nicht auslöscht. Trotzdem muß, wie schon die sensibilisierte Fluoreszenz zeigt, ein Übergang in den $2\,{}^3P_0$-Zustand bei diesen Temperaturen noch oft erfolgen, der $2\,{}^3P_1$-Zustand wird aber schnell genug wieder erreicht, so daß dieses Hin- und

Hergehen zwischen den beiden Zuständen für die Auslöschung der Fluoreszenz durch kleine Verunreingungen nicht mehr bemerkbar wird. Macht man dagegen die Verunreinigungen absichtlich stark, indem man z. B. einige Zehntel Millimeter Wasserstoff zusetzt, so zeigt sich in der Tat, daß in Gegenwart des Stickstoffs der Wasserstoff stärker auslöscht als wenn er allein auf die Quecksilberfluoreszenz einwirkt.

Wir haben nunmehr vielleicht auch die Möglichkeit, einige Arbeiten über die scheinbar lange Lebensdauer des $2\,^3P_1$-Zustandes des Quecksilbers, die von Webb und Hayner[1]) ausgeführt sind, hier einzuordnen, wenn auch noch nicht alles klar zu sein scheint. Webb beobachtet bei Anregung des Quantensprunges $1\,^1S - 2\,^3P_1$ im Quecksilber durch Elektronenstoß einen lichtelektrischen Effekt, der $\frac{1}{4000}$ bis $\frac{1}{8000}$ sec nach Aufhören der Anregung an der Elektrode Elektronen auslöst. Auch in dieser Arbeit werden Wechselspannungen variabler Frequenz benutzt, so zwar, daß die anregenden Stöße nur in einer Halbphase vorkommen können. Da ferner die Wechselspannung mit gleicher Phase auch an der Platte liegt, an der die Elektronen durch die Strahlung ausgelöst werden sollen, so kann man aus der Stromstärke des lichtelektrischen Effektes in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselspannung Trägheitserscheinungen feststellen. Webb kann seine Resultate am besten durch die Annahme wiedergeben, daß metastabile Atome an die lichtelektrisch wirksame Elektrode gelangen und dort beim Auftreffen die Elektronen freimachen. Der Verfasser meint schließen zu müssen, daß der $2\,^3P_1$-Zustand metastabil ist. Statt dessen wird man, was auch von Loria[2]) bemerkt wurde, wieder den $2\,^3P_0$-Zustand verantwortlich machen. Allerdings fällt auf, daß dieser Zustand bei Webb schon bei einem Druck von $\frac{3}{1000}$ mm merklich gebildet werden müßte. Die direkte Bildung dieses Zustandes durch die primären Elektronen ist, wie der Verfasser schreibt, sehr gering.

Als ebenfalls nicht völlig geklärt müssen die Resultate

[1]) Webb, H. W.: Phys. Rev. Bd. 21, S. 479, 719. 1923; Bd. 24, S. 113. 1924. Webb, H. W. u. Hayner, L. J.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 294. 1924. Hayner, L. J.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 294. 1924; Bd. 26, S. 364. 1925; ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 365. 1926.

[2]) Loria, S.: Proc. Nat. Akad. Amer. Bd. 11, S. 673. 1925.

angesehen werden, die Miß HAYNER in Fortsetzung und Erweiterung der WEBBschen Versuche erhalten hat. Sie mißt direkt die Dauer der Resonanz-Fluoreszenzstrahlung des Quecksilbers bei Anregung durch das Licht einer nur kurze Zeit aufblitzenden Quecksilberentladung. Die Verfasserin findet, daß die Intensität der Resonanz-Fluoreszenzstrahlung in $4 \cdot 10^{-5}$ sec auf den $e$ten Teil absinkt, wenn das Fluoreszenzgefäß 16 mm lang ist. Bei einer Länge der durchstrahlten Gasstrecken von 32 mm ergibt sich $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ sec. Auch diese Zeiten sind viel zu lang für die Lebensdauer des $2\,^3P_1$-Zustandes, die, wie in § 1 dieses Kapitels berichtet, $1 \cdot 10^{-7}$ sec beträgt. Die so bestimmte mittlere Lebensdauer erweist sich dabei als unabhängig vom Druck in den Grenzen zwischen $6 \cdot 10^{-3}$ mm und 0,3 mm. Bei nicht destillierendem Quecksilberdampf verschwindet das Nachleuchten. Man wird hier ebenfalls an das Auftreten metastabiler Zustände denken, von denen aus das Atom unter dem Einfluß der Hg-Strahlung (über höhere Zustände), oder durch Stöße in den $2\,^3P_1$-Zustand wieder zurückgeht. Aber auch hier nimmt die merkliche Entstehung des metastabilen Zustands bei $6 \cdot 10^{-3}$ mm Druck wunder.

Fassen wir die bisher vorliegenden Erfahrungen über Stöße zweiter Art zusammen, so ergibt sich, daß die verschiedenen Anregungszustände sehr verschiedene Empfindlichkeit gegen Zusammenstöße zeigen. Instabile Terme sind empfindlicher als metastabile. Die Ausbeute an Stößen zweiter Art hängt ferner wesentlich von der Natur des mit dem angeregten Atom zusammenstoßenden Atoms oder Moleküls ab. Sie ist am größten, wenn die Anregungsenergie möglichst weitgehend zur Anregung einer Eigenschwingung des Stoßpartners verbraucht wird. Sie sinkt schnell ab mit der Größe des Betrages, der in Translationsenergie verwandelt werden muß. Bei großer Ausbeute erfolgt schon ein Übergang, wenn das störende Molekül oder Atom dem angeregten auf einen Abstand nahe kommt, der das mehrfache des gaskinetischen Durchmessers beträgt. Der Prozeß zeigt somit eine Analogie zur mechanischen Resonanz und ist ferner eng verwandt mit den Erscheinungen der Kommensurabilität von Frequenzen bei Stoßdämpfung wie auf S. 226 ausgeführt ist.

§ 6. Depolarisation von Fluoreszenzlicht durch Stöße.

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Erfahrungen über Stöße zweiter Art lassen sich erweitern und insbesondere zu einer noch genaueren Untersuchung des Einflusses der Kommensurabilität ausbauen, wenn man die Stoßwirkungen von Atomen aufeinander betrachtet, die dem gleichen Element zugehören und sich nur durch Verschiedenheit der Einstellungen in einem äußeren elektrischen oder magnetischen Felde unterscheiden. Man hat es dann in der Hand, durch passende Wahl der Stärke des äußeren Feldes die Termaufspaltung und damit die Energiedifferenz zwischen den Quantenzuständen beliebig klein zu machen. Wenn man dem Grenzfall der Aufspaltung Null, d. h. der Resonanz, sich immer mehr nähert, hat es schließlich keinen Sinn mehr, von Quantenübergängen zu sprechen; aber das kommt erst in Betracht, wenn die berechnete Termaufspaltung kleiner wird als die natürliche Breite der Linie. Da diese klein ist gegen die Breite der durch Dopplereffekt verbreiterten Spektrallinie, so kann man zu sehr kleinen Frequenzverstimmungen übergehen, ohne den Fall der Entartung zu haben. Naturgemäß muß man, wenn die Termaufspaltungen kleiner als die Spektrallinienbreiten werden, darauf verzichten, durch spektroskopische Untersuchungen die Übergänge von einem Zustand zum andern festzustellen, man muß vielmehr den Polarisationszustand des emittierten Lichtes als Indikator für die Übergänge verwenden. Somit wird die Untersuchung der Polarisation des Resonanzfluoreszenzlichtes ein wichtiges Mittel die Ausbeute an Stößen zweiter Art zu studieren.

Nach einer Entdeckung von Wood und Ellet ist bei Vermeidung von Störungen die Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers fast völlig linear polarisiert bei Anregung mit linear polarisiertem Licht. Zusammenstöße mit Fremdgasen ergeben eine Depolarisation. Nach Wood[1]) depolarisieren die Gase gerade vollkommen, wenn man die Gasdrucke so wählt, wie sie in der folgenden Tabelle sich finden.

Luft . . .	1 cm
H_2	1 cm
Argon . .	5 mm
Helium .	6 mm

[1]) Wood, R. W.: Phil. Mag. Bd. 44, S. 1109. 1922.

Man sieht aus diesen Drucken, daß die Empfindlichkeit für Zusammenstöße mit diesen Fremdgasen nicht sonderlich groß ist. Eine Depolarisation wird auch durch schwache äußere Magnetfelder hervorgerufen, deren Kraftlinienrichtung senkrecht zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes steht. Hierüber ist auf S. 208ff. berichtet. Wegen näherer Einzelheiten mag auf den Hanleschen Bericht[1]), sowie auf die dort zusammengestellte Originalliteratur verwiesen werden. Hier genügen einige kurze Angaben. Der Einfluß der schwächeren Magnetfelder hat sich als Spezialfall eines Zeemaneffektes erwiesen, bei dem die sich rechnerisch ergebende Aufspaltung kleiner als die Breite der Spektrallinie ist. Die fast völlige Polarisation des Resonanzfluoreszenzlichtes des Quecksilbers bei Störungsfreiheit läßt sich nach Bohr[2]) durch die Überlegung deuten, daß ohne ein äußeres Feld zwar keine Richtung der Atomachse im Raum ausgezeichnet ist, daß aber unter dem Einfluß des polarisierten Lichtes der Übergang in den höheren Quantenzustand unter einer gleichzeitigen Orientierung der ausgezeichneten Achse zur Richtung des elektrischen Vektors stattfindet. Daher ist es auch möglich, den depolarisierenden Einfluß der Druckerhöhung auch ohne Vorhandensein eines äußeren Feldes für unser Problem heranzuziehen. Nach Heisenberg[3]) kann man den Polarisationsgrad für diesen Fall demjenigen gleichstellen, der sich ergibt, wenn ein Magnetfeld vorhanden ist, dessen Kraftlinien parallel dem elektrischen Vektor des Lichtes verlaufen. Man erhält dann für die Resonanzlinie des Quecksilbers 100% Polarisation, was mit dem experimentellen Befund (90—95%) gut übereinstimmt. Die Depolarisation der Resonanzstrahlung wird schon von einem Druck $= {}^1/_{1000}$ mm an merklich. Die Abhängigkeit vom Druck des Quecksilberdampfes ohne Einwirkung eines äußeren Feldes ist jedoch noch nicht näher untersucht. Man kann daher aus der Tatsache, daß schon bei so niederen Drucken Depolarisation auftritt, nur schließen, daß der Wirkungsquerschnitt für depolarisierende Zusammenstöße mit der eigenen Atomsorte unter diesen Bedingungen wesentlich größer als der gaskinetische sein muß. Da die Frequenz bei der Depolarisation die gleiche bleibt, so kommt der Umsatz von

[1]) Hanle, W.: Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. 5, S. 214. 1925.
[2]) Bohr, N.: Naturwissensch. Bd. 12, S. 1115. 1924.
[3]) Heisenberg, W.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 614. 1925.

Anregungsenergie in Translationsenergie hierbei nicht in Frage. Neuerdings hat nun Schütz[1]), von ähnlichen Überlegungen wie die hier ausgeführten ausgehend, die Depolarisation der Quecksilberresonanzstrahlung in einem äußeren Magnetfelde untersucht, dessen Kraftlinien parallel zum elektrischen Vektor standen. Er erhält bei 2000, 9000 und 18000 Gauß bei Drucken von $2 \cdot 10^{-4}$ mm und $1 \cdot 10^{-3}$ mm nur einen kleinen, aber sicher nachweisbaren Prozentsatz senkrecht zum Feld polarisierten Lichtes, der nach seinen Messungen keine einfache Abhängigkeit von der Feldstärke zeigt. Der Übergang vom π-Zustand zum σ-Zustand erfolgt, wenn unangeregte Quecksilberatome dem angeregten auf einen Abstand nahekommen, der etwa das Zehnfache des gaskinetischen Radius normaler Atome beträgt. Da die Aufspaltungen klein sind, so ist nach den obigen Ausführungen der große Wirkungsquerschnitt verständlich und wird auch von Schütz durch die Kommensurabilität der Frequenzen gedeutet. Im Widerspruch aber zu den obigen Annahmen scheint das Fehlen einer systematischen Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Feldstärke zu stehen. Man sollte vielmehr erwarten, daß er mit der Feldstärke rasch abnimmt, da wir uns von der Resonanz immer weiter entfernen und wegen der magnetischen Aufspaltungen der Terme ein proportional mit der Feldstärke anwachsender Energiebetrag in Translationsenergie umgesetzt werden muß, wenn ein Übergang aus dem π- in den σ-Zustand erfolgt. Man kann vielleicht annehmen, daß dieses Resultat bei Schütz sich aus der Tatsache erklärt, daß die Quecksilberlinie aus 5 Komponenten besteht[2]) und daß das die Aufspaltung selbst bei dem stärksten von Schütz verwandten Feld von der Größenordnung der Komponentenaufspaltung bleibt.

Eine quantitative Untersuchung der Polarisation in Abhängigkeit vom Druck bei Ausschaltung äußerer Felder muß, wenn diese Überlegung stimmt, noch wesentlich größere Wirkungsquerschnitte ergeben, besonders wenn man statt der Quecksilberresonanz die D-Linienresonanz des Natriums untersucht. Die natürliche Übergangswahrscheinlichkeit der D-Linien des Natriums ist um ein Vielfaches größer als die der Resonanzlinie des Quecksilbers. Einen Anhaltspunkt dafür, daß der Wirkungsquerschnitt hier

[1]) Schütz, W.: ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 260. 1925.
[2]) Siehe Wood, R. W.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 761. 1925.

wesentlich größer sein muß als im Fall der Quecksilberresonanz, kann man aus der Tatsache entnehmen, daß es bisher nicht gelungen ist, bei der Natriumfluoreszenz den nach der Theorie von Heisenberg zu erwartenden Polarisationsgrad zu erhalten. Allerdings wird die Deutung der bisher vorliegenden Angaben erschwert, da bisher nur die Polarisation der Fluoreszenz beider D-Linien gemeinschaftlich im Felde Null untersucht worden ist. Die D_1-Linie muß nach der Theorie unpolarisiert sein (siehe die hiermit im Einklang befindlichen Resultate von P. Pringsheim[1]) und Gaviola bei Untersuchung im Magnetfelde), während die D_2 bei Anregung mit linear polarisiertem Licht zu 60% polarisiert sein soll, wenn keine Störungen vorliegen. Eine Prüfung der Theorie und eine gleichzeitige Messung des Abstandes, über den hin die Atome noch merklich depolarisierend wirken, läßt sich also vornehmen, wenn man die Resonanzfluoreszenz des Na mit linearpolarisiertem Licht der D_2-Linie im Felde Null anregt. Eine solche Untersuchung hat Datta im Göttinger Institut im letzten Jahre ausgeführt[2]). Es zeigt sich im Druckbereich von 10^{-4} bis 10^{-7} mm eine ganz gesetzmäßige Zunahme der Stärke der Polarisation. Bei ca. 10^{-5} mm ist der Polarisationsgrad auf den Wert von ca. 20% gesunken. Auch bei 10^{-7} mm ist die Polarisation noch nicht bis auf 60% angestiegen, aber eine allerdings unsichere Extrapolation der Kurve läßt diesen Grenzwert als möglich erscheinen. Berechnet man aus der Kurve den mittleren Abstand, über den hin die Atome depolarisierend wirken, so erhält man das 10000fache des gaskinetischen Querschnittes, nämlich 10^{-4} cm. Schaltet man ein äußeres Magnetfeld ein, dessen Kraftlinien parallel zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes liegen, so wird, wie erwartet, die Einwirkung des Druckes geringer, und es läßt sich bei kleinem Druck der theoretische Wert von 60% erreichen. Wählt man die Feldstärke größer, so bleibt eine Polarisation von 60% bis zu etwas höheren Drucken bestehen und das Absinken des Polarisationsgrades ist langsamer; der Wirkungsquerschnitt sinkt. Das ist gerade nach den obigen Ausführungen zu erwarten, da ein proportional mit der Feldstärke anwachsender Energieaustausch zwischen Translationsenergie und Anregungsenergie

[1]) Gaviola, E. u. Pringsheim, P.: ZS. f. Phys. Bd. 25, S. 367. 1924.

[2]) Die Arbeit erscheint demnächst ausführlich als Dissertation des Herrn Datta.

beim Übergang vom π- zum σ-Zustand stattfinden muß. Ein Dampfdruck von Kalium ergibt nach den Resultaten von Datta eine Störung der D-Linien-Polarisation, die von gleicher Größenordnung ist wie die Störung durch Natriumatome. Da Kalium- und Natriumatome einen ähnlichen Bau haben, so wird man nach den Ausführungen der §§ 2 bis 6 dieses Kapitels das Resultat verständlich finden. Bei der Störung durch Kalium wird die Größenordnung der Häufigkeit des Übergangs vom π- zum σ-Zustand des angeregten Natriumatoms selbst angenähert die gleiche bleiben, dagegen fällt die Anregung des störenden Atoms wegen der mangelnden Kommensurabilität seiner Frequenzen mit dem des Natriumatoms fort. Ein Edelgas (untersucht wurde Argon) ergibt wegen seines geschlossenen Baues Störungen, die um viele Größenordnungen geringer sind.

§ 7. Theoretische Bemerkungen zur Übergangswahrscheinlichkeit bei Atomstößen.

Versucht man, für die Wahrscheinlichkeiten der Quantensprünge bei Zusammenstößen von atomaren Gebilden Gesetzmäßigkeiten zu finden, so wird man sich auf gewisse einfache Grenzfälle beschränken müssen, da sich im allgemein denkbaren Fall unübersehbar verwickelte Vorgänge abspielen können. Eine insbesondere bei Zusammenstößen von *Molekülen* mit Atomen oder anderen Molekülen in Betracht kommende Wirkungsweise kann als *grobmechanische Stoßwirkung* bezeichnet werden. In einem ganz groben Bilde können wir uns ein Molekül als aus zwei oder mehr festen, zusammengebundenen Kugeln bestehend denken. Stoßen zwei solche Gebilde zusammen, so werden die Kugeln beim Aufeinanderprallen an ihren Bindungen zerren (oder auch näher aneinander gedrückt werden). In ähnlicher grobmechanischer Weise werden sich beim Zusammenstoß eines Moleküls mit einem andern Molekül oder Atom die innere Bindung des Moleküls und die Quantenzahl der Kernschwingungen ändern können. Bei Elektronenstößen kommen solche Wirkungen erst mit wesentlich höherer Stoßenergie in Frage, da für sie in erster Linie nicht die Energie, sondern der translatorische Impuls des stoßenden Teilchens wesentlich ist.

Einen anderen verhältnismäßig einfachen Grenzfall finden wir, wenn wir Zusammenstöße von zwei neutralen Atomen betrachten,

deren kinetische Energie nicht allzu groß ist, so daß sie beim Zusammenstoß klassisch gerechnet keine sehr starken Verzerrungen ihrer Elektronenhülle erleiden. Denken wir zunächst die Atome in einem bestimmten Abstand festgehalten, so bedingt das feinere Wechselspiel ihrer Elektronen wahrscheinlich in der von DEBYE[1]) erläuterten Weise, daß die Atome eine gewisse abstoßende Kraft aufeinander ausüben. Diese Kraft nimmt ab mit einer großen Potenz der Entfernung, ist also bei größerer Entfernung praktisch Null, während sie in einem bestimmten Abstand (Berührung der Atome) schnell zu großen Werten ansteigt. Wenn sich der Abstand der sich bewegenden Atome hinreichend langsam (adiabatisch) ändert, so werden ihre inneren Energien konstant bleiben; zwischen den beiden Atomen wirkt dann nur jene Abstoßungskraft. Zwei Atome, die sich einander adiabatisch nähern, werden also entweder nahe aneinander mit ungeänderter Geschwindigkeit geradlinig vorbeifliegen oder je eine geknickte, aus zwei geradlinigen Stücken zusammengesetzte Bahn beschreiben. Dies vorausgesetzt kann man durch eine feinere Störungsrechnung bestimmen, welche Beträge von innerer Energie die Atome austauschen, wenn sie sich geradlinig oder in geknickter Bahn mit endlicher konstanter Geschwindigkeit bewegen — diese Energieübertragung ist eben nur im Grenzfall unendlich langsamer Bewegung exakt gleich Null.

Mit diesem Gedankengang hat NORDHEIM[2]) eine eingehende korrespondenzmäßige Untersuchung der Stoßwahrscheinlichkeiten durchgeführt. Dabei wurde die Wechselwirkung der schwingenden Dipol-, Quadrupol- und Sextupolmomente der beiden Atome berücksichtigt. Zur Durchführung der Rechnung müssen die beiden Atome als *verschieden* angenommen werden, da bei gleichen Atomen mit gleichen Frequenzen verwickeltere Resonanzeffekte eintreten, die sich störungstheoretisch nur schwer exakt erfassen lassen. *Qualitativ* wird man jedoch die Ergebnisse auch auf Zusammenstöße gleicher Atome anwenden können; zu quantitativen Anwendungen sind ohnehin die empirischen Unterlagen nicht ausreichend. Die klassische Berechnung der im Mittel übertragenen Energie führt zu einem Ausdruck, der seiner Gestalt nach Ähnlichkiet mit dem klassischen Ausdruck für die von einem Atom aus einem aperiodischen Kraftfeld absorbierte Energie

[1]) DEBYE, P.: Phys. ZS. Bd. 22, S. 302. 1921.
[2]) NORDHEIM, L.: ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 496. 1926.

(Born und Jordan[1])) besitzt — was nach dem Charakter des behandelten Problems ganz natürlich ist. Man kann deshalb kaum darüber im Zweifel sein, wie man diesen Ausdruck quantentheoretisch umdeuten muß, um die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen möglichen Quantensprünge der Atome beim Zusammenstoß zu gewinnen. Die quantentheoretische Umdeutung ist von Nordheim angegeben. Qualitativ versteht man leicht, daß bei Zusammenstößen dieser Art die gewöhnlichen Auswahlregeln für die Quantensprünge zwar nicht mehr gelten, aber auch nicht allzu stark verletzt werden können; es wird z. B. nur selten vorkommen, daß die azimutale Quantenzahl eines Atoms um mehr als 3 springt. Als ein weiteres allgemeines Ergebnis erwähnen wir, daß im allgemeinen gleichzeitige Quantensprünge beider Atome (Doppelsprünge) wesentlich wahrscheinlicher sind als Sprünge, bei denen nur eines der Atome springt. (Einfachsprünge). Denn die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges, bei dem die Quantenzahlen des einen Atoms um die Werte $\tau_1, \tau_2, \ldots$, die des anderen um $\sigma_1, \sigma_2, \ldots$ springen, sind bestimmt durch die zur Frequenz $\tau_1 \nu_1 + \tau_2 \nu_2 + \ldots$ des einen bzw. $\sigma_1 \nu_1 + \sigma_2 \nu_2 + \ldots$ des andern gehörigen Fourierkoeffizienten des Dipol-, Quadrupol-, ... Momentes. Wenn also insbesondere die Quantenzahlen des einen Atoms ungeändert bleiben, so wird der *konstante Mittelwert* des Dipolmomentes usw. für die Sprungwahrscheinlichkeit maßgebend; da nun bei den Atomen (vom Entartungsfall des Wasserstoffs sehen wir ab) das mittlere Dipolmoment, häufig auch das mittlere Quadrupolmoment, gleich Null ist, so werden die Wahrscheinlichkeiten der Einfachsprünge im allgemeinen erst durch Momente höherer Ordnung induziert als die der Doppelsprünge.

Bezüglich der Abhängigkeit der Sprungwahrscheinlichkeiten von der Größe des Austausches zwischen translatorischer und innerer Energie möge noch folgendes Ergebnis von Nordheim hervorgehoben werden: Es sei für eine bestimmte Art des Quantensprunges E die Größe der translatorischen Energie, die in innere Energie verwandelt wird (oder umgekehrt), und v die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner. Wenn das Verhältnis $\frac{E}{v}$ hinreichend groß ist, so zeigt sich, daß nur dann eine merkliche

[1]) Born, M. u. Jordan, P.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 479. 1925.

Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Quantensprungs besteht, wenn die Atome eine Knickbahn in dem oben erläuterten Sinne beschreiben, also wirklich aufeinanderprallen und sich durch die Debyeschen Kräfte elastisch zurückwerfen; wenn die Atome sich nur streifen oder ganz getrennt aneinander vorüberfliegen, so ist die Wahrscheinlichkeit für einen Quantensprung praktisch Null. Die Atome zeigen hier also einen wohl definierten Stoßquerschnitt. Anders werden die Verhältnisse, wenn $\frac{E}{v}$ klein ist. Der schroffe Gegensatz zwischen geknickten und ungeknickten Bahnen wird ausgeglichen. Eine Energieübertragung zwischen den Atomen ist auf größere Entfernung ohne Berührung der Atome möglich; man kann nicht mehr etwa durch Ausbeutebestimmung von Stößen zweiter Art einen definierten Atomquerschnitt festlegen. Der Grenzfall $\frac{E}{v} = 0$, bei welchem ein Energieaustausch zwischen den inneren Energien *allein* (ohne Zuhilfenahme der translatorischen Energie) möglich ist, und der auf zwei wesentlich verschiedene Weisen eintreten kann, wurde schon im vorangehenden Paragraphen ausführlicher erörtert.

Siebentes Kapitel.

Kritische Potentiale von Molekülen.

§ 1. Allgemeine Vorbemerkungen.

Unsere Kenntnisse[1]) von den Spektren und von der Mechanik der Moleküle sind verhältnismäßig noch gering. Zuverlässige Termdarstellungen von Bandenspektren gibt es nur wenige im Vergleich mit den umfangreichen Ergebnissen über Atomspektren; zudem umfassen diese Darstellungen zumeist nur einen verhältnismäßig kleinen Bruchteil eines in seiner weiteren Ausdehnung unbekannten Spektrums. Auch die theoretische Deutung der bereits gefundenen Gesetzmäßigkeiten ist in mancher Hinsicht

[1]) Vgl. Sommerfeld, A.: Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. Braunschweig 1924. Mecke, R.: Phys. Z. Bd. 26, S. 217. 1925. Kratzer, A.: Enzykl. d. math. Wissensch. V, Bd. 3, S. 821. Birge, R. T.: Nature Bd. 117, S. 300. 1926. Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1926. Henri, V.: Structure des Molécules. Paris 1925.

unklar. Insbesondere die Natur der verschiedenartigen *Feinstrukturen* der Bandenlinien ist z. T. noch ungeklärt. In einigen Fällen beruhen übrigens diese Feinstrukturen nicht auf einer wirklichen Vielfachheit der Spektralterme, sondern werden dadurch erzeugt, daß die Moleküle des untersuchten Gases nicht ganz gleichartig sind, indem sie verschiedene *Isotope* eines Elementes enthalten[1]; z. B. HCl mit Cl vom Atomgewicht 35 oder 37. Entsprechende Bandenlinien von HCl (35) und HCl (37) besitzen eine kleine Wellenlängendifferenz, sodaß durch Überlagerung der beiden Spektren eine scheinbare Feinstruktur der Linien entsteht. Für unsere Zwecke wird es genügen, wenn wir uns, ohne auf die Feinstrukturen der Bandenlinien und die damit verknüpften Fragen einzugehen, kurz an die wesentlichsten Gesetzmäßigkeiten der Bandenspektren erinnern, wie sie mit den einfachsten Modellvorstellungen theoretisch erläutert werden können.

Wir betrachten ein zweiatomiges Molekül. Außer den im allgemeinen schnellen Bewegungen der Atomelektronen tritt noch eine wesentlich langsamere Bewegung der *Atomkerne* auf; diese werden einerseits um einen Gleichgewichtsabstand gegeneinander schwingen und andererseits umeinander rotieren. Die Rotationsfrequenzen sind i. A. ihrerseits wiederum klein gegen die Frequenzen der Kernschwingung; die energetische Kleinheit der ihnen entsprechenden Termdifferenzen hat zur Folge, daß in bekannter Weise bei mittleren Temperaturen zu der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase diese Rotation einen Beitrag liefert, die Schwingung dagegen meistens nicht. Die bei kleinen Amplituden im allgemeinen angenähert harmonische Schwingung der Kerne wird bei größeren Amplituden unharmonisch. Die Energie der Schwingung kann einen gewissen endlichen Betrag nicht überschreiten, ohne daß eine Zerreißung des Moleküls stattfindet. Dabei kann der Fall eintreten, daß auch die *Quantenzahl* der Schwingung einen maximalen endlichen Wert nicht zu überschreiten vermag; es ist jedoch auch möglich, daß die Quantenzahl der Schwingung bis ins Unendliche wachsen kann, während dabei

[1]) Loomis, F. W.: Astroph. J. Bd. 52, S. 248. 1920. Kratzer, A.: ZS. f. Phys. Bd. 3, S. 460. 1920. Mulliken, R. S.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 119. 1925 und Fortsetzungen. Vgl. auch den Bericht von G. Joos: Phys. ZS. Bd. 26, S. 357. 1925.

die zugehörigen Energien nicht unendlich werden, sondern sich asymptotisch einer endlichen Grenze nähern[1]). Wir kommen auf Beispiele noch zurück. Auch die Zentrifugalkräfte der Rotation können das Molekül zerreißen, wenn die Drehgeschwindigkeit sehr groß wird; doch wird dieser Umstand nur in seltenen Fällen sehr lockerer Bindung beobachtbar werden. Ein solcher Fall liegt nach MULLIKEN[2]) beim Ca-Hydrid vor, wo (in einem gewissen Zustand des Elektronensystems) die Rotationsquantenzahl anscheinend nicht größer als 11 werden kann.

Bezeichnet J das Trägheitsmoment des Moleküls und w die Winkelgeschwindigkeit der Rotation, so ist die Rotationsenergie gleich $\frac{J w^2}{2} = \frac{(J w)^2}{2 J}$, wobei Jw das *Drehmoment* ist. Dieses Drehmoment ist *gequantelt*; nach dem in der Einleitung Gesagten wird es, wenn j die Quantenzahl der Rotation bezeichnet[3]), gleich $J w = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)}$ und danach die Energie der Rotation gleich

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} j(j+1).$$

Die Quantenzahl j ändert sich bei jedem spontanen Übergang um ± 1. In manchen Spektren kommen freilich auch Sprünge ohne j-Änderung vor; man erklärt das durch die Annahme, daß außer dem Drehmoment der Kernbewegung noch ein resultierendes mittleres Drehmoment der Elektronenbewegung vorhanden ist.

Bei einem mit Emission oder Absorption von Licht eintretenden Quantensprunge wird sich im allgemeinsten Falle das Molekül ändern. 1. in seiner Elektronenfiguration, 2. hinsichtlich der Quantenzahl der Kernschwingung und 3. hinsichtlich der Rotation. Fassen wir bestimmte Werte für die Quantenzahlen der Elektronenbewegung und der Kernschwingung im Anfangs- und Endzustand ins Auge, so ergeben sich je nach den verschiedenen Werten der Rotationsquantenzahl j im Anfangszustand verschiedene Linien, deren Gesamtheit die „Einzelbande" bildet.

---

[1]) KRATZER, A.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 40. 1924.
[2]) MULLIKEN, R. S.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 509. 1925.
[3]) In der Literatur wird bekanntlich meist m statt j geschrieben.

Entsprechend den Änderungen von j um $+1$ oder -1 zerfällt sie in einen *positiven* und einen *negativen Zweig*. Wenn auch Sprünge ohne Änderung von j erlaubt sind, tritt noch ein *Nullzweig* auf.

Bei Übergängen ohne Elektronensprung (ultrarote Banden, wie sie nur bei Molekülen vorkommen, die ein elektrisches Moment besitzen) also auch ohne Änderung des Trägheitsmomentes, haben die Bandenlinien des positiven und des negativen Zweiges wie aus der oben angegebenen Formel für die Rotationsenergie zu entnehmen ist, im Frequenzmaß gleiche Abstände. Ändert sich beim Quantensprung das Trägheitsmoment, so entsteht eine Anhäufung der Bandenlinien an einem *Bandenkopf*; die Bande erscheint von diesem aus nach der einen Seite abschattiert. Aus der Richtung der Abschattierung läßt sich das Vorzeichen der Änderung des Trägheitsmomentes beim Übergang entnehmen. Die Banden, welche einem bestimmten Quantensprung des Elektronensystems bei beliebigen Werten des Schwingungsquantums im Anfangs- und Endzustand zugehören, bilden zusammen ein *Bandensystem*; in einem solchen Bandensystem bilden diejenigen Banden enger zusammenliegende *Bandengruppen*, welche jeweils gleiche *Differenz* der Schwingungsquantenzahl im Anfangs- und Endzustand besitzen.

Von einem einzelnen Anfangszustand aus kann man nach dem oben Gesagten in Emission oder Absorption nicht eine vollständige Bande, sondern nur je eine einzelne Linie aus dem positiven und negativen Zweig (bzw. auch aus dem Nullzweig) erhalten. Diese Folgerung der Theorie sieht man nach Lenz[1]) bestätigt durch Untersuchungen über Molekülfluorescenz, wie sie von Wood und anderen ausgeführt sind. Das bekannteste Beispiel ist die Jodfluorescenz. Wird z. B. Joddampf bei niedrigem Druck mit Licht der grünen Quecksilberlinie λ 5461 Å ($2\,{}^3P_2 - 2\,{}^3S$) belichtet, wobei der Druck in der emittierenden Lampe künstlich klein gehalten wird, so daß die Linie schmal ist, so wird diese Linie gerade von einem und nur einem der verschiedenen Rotationszustände des unangeregten J_2-Moleküls absorbiert. Es entsteht dadurch ein Übergang in einen einzigen höher angeregten Zustand. Die Reemission von dort aus ergibt in jeder

[1]) Lenz, W.: Phys. ZS. Bd. 21, S. 691. 1920.

der in Betracht kommenden Banden nur zwei Bandenlinien; 19 solche Linienpaare sind von Wood[1]) und Kimura gemessen.

Während somit das Experiment in Übereinstimmung mit der Theorie zeigt, daß bei Strahlungsprozessen sich die Rotationsquantenzahl nur um den Betrag ± 1 ändert, ergibt sich ferner aus dem gleichen Experiment und auch aus vielen anderen, daß die Schwingungsquantenzahl sich unter Umständen um große Beträge ändern kann. Dies Verhalten kann übrigens nicht überraschen. Wir wissen zwar, daß bei einem quasielastisch gebundenen Elektron, welches harmonisch schwingt, die Schwingungsquantenzahl nach dem Korrespondenzprinzip sich durch Strahlungsprozesse nur um ± 1 ändern kann. Aber hier haben wir es mit einem ganz anderen Problem zu tun, da gleichzeitig mit der Änderung der Rotations- und Schwingungsquanten eine Änderung der Elektronenenergie des Moleküls vor sich geht. Die korrespondierende Frequenz des klassischen Ersatzmodells ist also eine Kombinationsschwingung von Kernen und Elektronen. Die Wechselwirkung der Kern- und Elektronenbewegung bewirkt, daß einerseits in der Elektronenbewegung die lange Periode der Kernschwingung samt ihren Oberschwingungen in Kombination mit den bei festgehaltenen Kernen vorhandenen Elektronenfrequenzen auftritt, während andererseits in die Kernbewegung die kurzperiodische Störung durch die Elektronen eingeht. Wenn die zu einer bestimmten Kombinationsschwingung gehörige Amplitude der Kernbewegung klein ist gegen die zur gleichen Frequenz gehörige Amplitude der Elektronenbewegung, kann man mit Lenz[2]) die vom klassischen Ersatzmodell spontan emittierte Strahlung und damit die quantentheoretische Übergangswahrscheinlichkeiten, die mit der entsprechenden Amplitude des elektrischen Moments des Atoms verknüpft sind, aus der Elektronenbewegung allein berechnen, indem man die Störungen der Elektronenbewegung durch die Kernbewegung berücksichtigt. Man erkennt dann nach Lenz, daß bei kleiner Wechselwirkung der Kern- und Elektronenbewegung nur geringe Änderungen der Schwingungsquantenzahl zu erwarten sind; in der Tat kommen

[1]) Wood, R. W.: Phil. Mag. Bd. 35, S. 326. 1918; Wood, R. W. u. Kimura, M.: Phil. Mag. Bd. 35, S. 252. 1918.

[2]) Lenz, W.: Phys. ZS. Bd. 25, S. 299. 1924.

in vielen Bandenspektren keine größeren Änderungen als um zwei oder höchstens drei Schwingungsquanten vor. Bei stärkerer Wechselwirkung werden größere Änderungen möglich, wie z. B. in den schon erwähnten Beobachtungen von Wood und Kimura; bemerkenswerterweise läßt die Theorie auch voraussehen, daß dabei die Übergangswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Änderungen der Schwingungsquantenzahl i. A. in ganz unregelmäßiger Folge variieren werden, wie es empirisch tatsächlich der Fall ist.

Ein anschauliches Bild für die mit einem Elektronenübergang verknüpfte Änderung der Schwingungsenergie erhält man, indem man sie mit der durch den Elektronensprung hervorgerufenen Änderung der Bindung der Kerne des Moleküls in Zusammenhang bringt[1]). Auf letztere kann man aus den Trägheitsmomenten, sowie aus der Größe der Schwingungsquanten im Anfangs- und Endzustand schließen. Eine Vergrößerung des Trägheitsmoments und eine entsprechende Verkleinerung des Wertes eines Schwingungsquants zeigen Abnahme der Stärke der Bindung bei der Überführung in den höheren Quantenzustand an. Auch das Vorkommen einer Zunahme der Stärke der Bindung mit der Anregung läßt sich aus dem entgegengesetzten Verhalten einiger Molekülarten bei Anregung entnehmen. Es zeigt sich nun ganz allgemein, daß eine große Änderung der Schwingungsenergie nur dann auftritt, wenn die Bindung des Moleküls durch den Übergang stark verändert wird, und zwar geht mit einer Abschwächung der Bindung eine starke Zunahme der Schwingungsenergie Hand in Hand, während bei einer starken Verfestigung die Schwingungsenergie sowohl sehr stark abnehmen als auch zunehmen kann. Man kann diese Tatsachen deuten, indem man sich mechanisch den Vorgang am Ersatzmodell klar macht. Der Primärprozeß ist das Angreifen der elektromagnetischen Strahlung am Elektronensystem. Indem dieses in den neuen Zustand übergeht, wird für die Kerne die potentielle Energie vergrößert oder verkleinert. Wird z. B. die Bindung bei der Anregung abgeschwächt, so rückt der mittlere Kernabstand auseinander. Erfolgt die Anregung des Elektronensystems so schnell, daß die vor der Anregung z. B. nicht schwingenden Kerne während des Über-

[1]) Franck, J.: Trans. Faraday Soc. Bd. 21. 1925; und ZS. f. phys. Chem. Bd. 120, S. 144. 1926.

ganges ihre alte Lage beibehalten, so gewinnen sie ein Maximum an potentieller Energie, die periodisch in kinetische Energie bei der Schwingung um die neue Ruhelage umgesetzt wird. Es kann dabei der Fall vorkommen, daß der Gewinn an potentieller Energie die Zerfallsarbeit des angeregten Moleküls überschreitet.

Ist der Bau des angeregten Moleküls von der Art, daß man es adiabatisch in ein angeregtes und ein normales Atom zerlegen könnte, so tritt in diesem Falle eine Dissoziation in ein angeregtes und ein normales Atom in einem Elementarakte ein. Ein solcher Prozeß wird insbesondere dann eintreten können, wenn im Molekül bis auf adiabatische Störungen der Elektronenbahnen und etwaige Aufhebungen von Entartungen noch die unveränderten Atome vorhanden sind, deren Elektronenbahnen durch die gleichen Quantenzahlen zu beschreiben sind wie im nichtgebundenen Zustand (*unechte, van der Waalsches Bindung*). *Echte Bindung* nennen wir im Gegensatz hierzu den Fall, bei dem das Elektronensystem des Moleküls sich nicht durch die gleichen Quantenzahlen beschreiben läßt, wie das der getrennten Atome. Hier können Bahnen vorkommen, die um beide Kerne symmetrisch herumführen, oder es bewegen sich bei heteropolarer Bindung sogar ein oder mehrere Elektronen gar nicht mehr um denselben Kern, um den sie im dissoziierten Zustand kreisten. Man möchte nun einen Übergang zwischen Bahnformen, die so verschiedenen Klassen der Bewegung angehören, unter der Einwirkung von Strahlung nicht erwarten und käme danach zu der Annahme, daß bei echter Bindung kein Zerfall in angeregte und normale Atome durch Lichtabsorption eintreten könnte, sondern nur etwa ein Zerfall in mehrere Ionen und Elektronen. Franck hat daher angenommen, daß die Moleküle, bei denen durch Lichtabsorption eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom zu erzielen ist, als unecht gebundene Moleküle angesehen werden können. Einige in allerletzter Zeit gemachte Beobachtungen scheinen jedoch zu zeigen, daß eine Dissoziation unter Absorption oder Emission von Licht auch bei solchen Molekülen möglich ist, von welchen es sehr fraglich ist, ob sie als unecht gebunden in dem oben erläuterten Sinne angesehen werden dürfen. Es treten nämlich im Spektrum dieser Moleküle Bandreihen auf mit Kantenabständen (Schwingungsquanten), die nach der kurzwelligen Seite

systematisch bis anscheinend zum Werte Null abnehmen. An eine solche *Bandenkonvergenzstelle* schließt sich ein *kontinuierliches Spektrum* an. Man hat Grund zu der Annahme, daß an der Konvergenzstelle die übertragene Schwingungsenergie gleich der Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls wird; bei Bestrahlung mit Licht, das dem Kontinuum angehört, wird sie dann entsprechend größer und die Molekülpartner müssen mit kinetischer Energie auseinanderfahren[1]).

Der entgegengesetzte Prozeß ist die Bildung eines angeregten Moleküls aus Atomen unter Lichtabsorption. Nach den obigen Ausführungen darf man diesen Vorgang bei solchen Molekülsorten erwarten, deren Bindung mit der Anregung wächst. In der Tat läßt sich z. B. der langwellige Teil des Absorptionsspektrums, das im Quecksilberdampf sich an die Absorptionslinien anschließt, deuten, wenn man annimmt, daß zwei Hg-Atome, die mit größerer Relativenergie zusammenstoßen, im Augenblick des Stoßes Licht von solchen Frequenzen zu absorbieren vermögen, deren Quantum die Relativenergie der Atome zur Anregungsenergie des Moleküls ergänzt. Die durch Lichtabsorption hervorgerufene, mit einem Elektronenübergang gekoppelte Änderung der Schwingungsenergie eines Moleküls scheint somit nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen so große Werte anzunehmen, daß in einem Elementarakt Dissoziation erfolgen kann.

Wir können aus diesem Resultat und den Erfahrungen, die über Anregung von Quantensprüngen bei Zusammenstößen von Elektronen mit Atomen gewonnen sind, Schlüsse ziehen auf eine mögliche Verknüpfung von Dissoziation und Anregung von Molekülen durch Elektronenstoß in einem Elementarakt. Diese hat schon frühzeitig in den betreffenden Arbeiten eine Rolle ge-

[1]) Siehe Dymond, E. G.: Z. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925. Franck, J.: Trans. Faraday Soc. Bd. 21. 1925. Wolf, K. L.: Z. f. Phys. Bd. 35, S. 490. 1920. Bei einigen Molekülarten scheint sich bei der Anregung die Bindung sogar so zu lockern, daß der diskontinuierliche Teil des Bandenspektrums bei Bestrahlung von nicht oder wenig schwingenden Molekülen gar nicht in Erscheinung tritt und nur das Kontinuum nachbleibt. Jedenfalls läßt sich eine Zahl von Absorptionsspektren, die Henri, V.: Structure des Molécules. Paris 1925, untersucht hat, auf diese Weise deuten (ohne daß man gezwungen wäre, die Vorstellung der Quasimoleküle von Born und Franck zur Deutung heranzuziehen).

spielt, scheint aber erst neuerdings im Prinzip geklärt zu sein. Da alle Quantensprünge, die durch Licht an atomaren Gebilden zu erzielen sind, auch durch Elektronenstoß hervorgerufen werden können, und da auch in bezug auf die Ausbeute eine Ähnlichkeit zwischen beiden Prozessen besteht (siehe Kap. IV), so wird in den Fällen, in denen durch Licht in einem Elementarakt Anregung und Dissoziation zu erzielen ist, auch durch Elektronenstoß derselbe Prozeß eintreten. Die Lichtfrequenz einer Bandenkonvergenzstelle muß dabei mit der kinetischen Energie des stoßenden Elektrons verknüpft sein, wie die Serienkonvergenzgrenze der Atome mit der Ionisierungsspannung derselben. Bei der Besprechung der Resultate wird sich zeigen, daß bisher dieser Zusammenhang experimentell freilich noch nicht völlig sichergestellt ist.

Bei Molekülen, bei denen Bandenkonvergenzen nicht vorhanden sind, wird man vermuten, daß trotzdem in vielen Fällen durch *Elektronenstoß* Anregung oder Ionisation in einem Elementarakt hervorgerufen werden kann; nur wird hier eine wesentlich geringere Ausbeute zu erwarten sein, als bei den Stößen, die zur einfachen Anregung des Moleküls bzw. Bildung eines Moleküls führen.

Ähnliche Überlegungen wie die eben angeführten ergeben, daß man nur kleine Änderungen der Rotation zu erwarten hat, wenn durch Elektronenstöße Moleküle angeregt werden. Hiermit ist die Erfahrung im Einklang, daß in Entladungsröhren die Anzahl der auftretenden Bandenlinien von der Temperatur des Gases abhängt. Die Frage nach Anregung von Rotations- und Schwingungsquanten an homöopolaren Molekülen durch Elektronenstoß ohne Änderung des Elektronensystems wurde im Kap. I und IV als experimentell noch nicht entschieden bezeichnet. Nach dem hier vertretenen Standpunkt sollten diese Anregungen praktisch nur dadurch entstehen, daß den Kernen potentielle Energie übertragen wird. Der Prozeß würde dann so vor sich gehen, daß während des Elektronenstoßes das Elektronensystem des Moleküls verändert und dadurch den Kernen potentielle Energie übermittelt wird. Während die erstere Änderung adiabatisch zurückgehen kann (bzw. muß, wenn es sich um sehr langsame Elektronen handelt, die nicht genug Energie besitzen, um anzuregen), könnte der Gewinn an potentieller Energie der Kerne in Rotations- und

Schwingungsenergie umgesetzt werden. Eine so starke Übertragung von Energie, daß eine Diszoziation hervorgerufen wird ohne gleichzeitige Anregung des Elektronensystems, dürfte aber, wenn sie überhaupt vorkommt, nur mit ganz geringer Ausbeute stattfinden. Mecke[1]), Mullikan[2]), Birge[3]) und Hund[4]) haben in letzter Zeit eine sehr aussichtsreiche Fortentwickelung der Theorie der Moleküle eingeleitet, indem sie die verschiedenen Zustände des *Elektronensystems* von Molekülen im Anschluß an die aus der Theorie der Atome entwickelten Vorstellungen zu verstehen suchen.

§ 2. Wasserstoff.

Untersuchungen über Anregungs- und Ionisierungsspannungen molekularen Wasserstoffs sind in der Literatur äußerst zahlreich vertreten, was seinen Grund darin findet, daß man naturgemäß bei diesem einfachsten Molekül am ehesten darauf hoffen konnte, einfache Gesetzmäßigkeiten zu finden. Da sich aber erst im Laufe der Zeit ergeben hat, wie groß die Zahl der sekundären Prozesse ist, auf die man zu achten hat, so darf es kein Wunder nehmen, daß die bisher als einigermaßen gesichert anzusehenden quantitativen Ergebnisse wenig umfangreich sind. Wir möchten deshalb darauf verzichten, alle gemessenen Zahlenwerte einzeln anzuführen, verweisen vielmehr ihretwegen auf die Literatur, die auf S. 266 angeführt ist, und begnügen uns mit der Angabe zweier Daten, die man nach Durchsicht der gesamten Literatur innerhalb der angegebenen Genauigkeitsgrenzen als zuverlässig ansehen und mit Sicherheit als Anregung von Quantensprüngen des Wasserstoffmoleküls bezeichnen kann:

1) 11,5 Volt $\pm$ 0,4 erste Anregungsstufe des Moleküls (entspricht dem Beginn des Absorptionsspektrums des molekularen Wasserstoffs bei etwa (—) 1000 Å[5]).

---

[1]) Mecke, R.: Naturwissensch. Bd. 13, S. 755. 1925.
[2]) Mullikan, R. J.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 561. 1925.
[3]) Birge, R. T.: Nature 8. August 1925.
[4]) Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1926.
[5]) Öfter wird behauptet, daß bei etwa 10,5 Volt auch eine schwache Ionisation aufträte, diese ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach eine Ionisation von Quecksilberdampf, der als Verunreinigung manchmal schwer auszuschließen ist.

2) 16,1 Volt $\pm$ 0,2 Ionisierungsspannung des Moleküls (Bildung von H_2^+).

Die erste Zahl ist ein Mittelwert aus Bestimmungen, die mehreren Arbeiten entnommen sind. Die Methoden der Untersuchung waren nach den im Kap. II angegebenen Kriterien für die Untersuchung geeignet. Die größte vorkommende Abweichung vom Mittelwert beträgt 0,5 Volt. Die Ionisierungsspannung ist ihrem Betrage nach genauer bekannt als die erste Anregungsstufe. Der angegebene Wert ist ein Mittelwert aus fünfzehn verschiedenen Bestimmungen; auch hier beträgt die maximal vorkommende Abweichung vom Mittel 0,5 Volt. Die Meßmethoden waren die üblichen. Daß diese Ionisierungsstufe den Übergang zum Molekülion darstellt, ist erst neuerdings nach der Methode der e/m-Bestimmung von Smyth[1]) festgestellt und von Kallman[2]) und Bredig[3]) sowie Hogness und Lunn[3]) bestätigt worden, während in den älteren Arbeiten meist sich die Anschauung vertreten findet, daß dieser Ionisationsprozeß mit einer Dissoziation des Moleküls verbunden wäre[4]). Zwischen Anregung und Ionisierungsspannung sowie oberhalb der Ionisierungsspannung ist offenbar noch eine Zahl weiterer kritischer Potentiale vorhanden, wie sich aus vielen Messungen ergibt. Ihre genaue Lage und ihre Deutung ist jedoch noch ganz unsicher. Sie machen sich offenbar je nach den Versuchsbedingungen mit wechselnder Deutlichkeit bemerkbar. Gerade dieses Verhalten ist aber zu erwarten, wenn man die mit den Versuchsbedingungen stark wechselnden sekundären Vorgänge in Rechnung zieht. Sehen wir ab von den Schwierigkeiten, die im allgemeinen bei Messung der kritischen Potentiale bei mehratomigen Gasen auf-

[1]) Smyth, H. D.: Proc. Roy. Soc. London, A, Bd. 102, S. 283. 1922. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, Bd. 105, S. 116. 1924. Nature Bd. 111, S. 810. 1923. Nature Bd. 114, S. 124. 1924. Phys. Rev. Bd. 23, S. 297. 1924. Phys. Rev. Bd. 25, S. 452. 1925.

[2]) Kallman u. Knipping, P.: Naturwiss. Bd. 10, S. 1014. 1922. Kallmann, H. u. Bredig, M.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 736. 1925.

[3]) Hogness, R. T. u. Lunn, E. G.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 786. 1925.

[4]) Für schnelle Elektronen hat schon Dempster: Phil. Mag. Bd. 31, S. 438. 1916 das Resultat erhalten, daß primär durch den Stoß Molekülionen gebildet werden und als Kanalstrahlen auftreten.

treten und sich, wie im Kap. II ausgeführt, durch geeignete Meßmethoden überwinden lassen, so bleiben die Effekte zu berücksichtigen, die mit der Dissoziation der Moleküle zu tun haben.

Eine Dissoziation durch Elektronenstoß ohne Anregung eines Elektronensprunges ist bisher im Wasserstoff in Übereinstimmung mit den obigen theoretischen Ausführungen nicht gefunden worden. Die thermische Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs entspricht der kinetischen Energie von ca. 3,7 Voltstrahlen nach Langmuir, während sie nach Isnardi 4,2 Volt und nach Wohl 4 Volt beträgt. Weder haben sich Beschleunigungsspannungen von etwa diesen Werten als kritische Spannungen bemerkbar gemacht, noch hat man unterhalb der Anregungsstufe von 11,5 Volt dissoziierten Wasserstoff nachweisen können, wenn nicht durch hohe Temperatur des Glühdrahts oder durch hohe Erhitzung des gesamten Gases eine Dissoziation absichtlich herbeigeführt wurde. Als Indikator diente dabei in den meisten Fällen die *Druckabnahme* des Wasserstoffs; sie entsteht in Gegenwart von atomarem Wasserstoff, da, wie Langmuir[1]) zuerst zeigte, derselbe von den Gefäßwänden in Form einer atomaren Schicht absorbiert wird (cleaning up effect) (siehe insbesondere Hughes)[2]). Die Entstehung des atomaren Wasserstoffs oberhalb der kleinsten Anregungsspannung kann auf zweierlei Weise vor sich gehen. Einmal, indem angeregte Moleküle (oder Molekülionen, wenn sie durch elektrische Felder beschleunigt sind) mit anderen Molekülen, Atomen oder den Gefäßwänden zusammenstoßen — dann haben wir einen Dissoziationsprozeß, der ganz analog den gewöhnlichen photochemischen Dissoziationen verläuft —, oder indem durch Elektronenstöße in einem Elementarakt Dissoziation und Anregung erfolgt. Der erstere Prozeß ist der bei weitem häufigere, insbesondere wenn höhere Gasdrucke verwandt werden[3]), so daß oft Zusammenstöße während der natürlichen Lebensdauer der Anregungszustände vorkommen. Er kann selbst bei niederer Temperatur zu einer merklichen Anreicherung von Atomen führen,

[1]) Langmuir, J.: Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 38, S. 221. 1916.

[2]) Vgl. auch Hughes, A. L.: Phil. Mag. Bd. 48, S. 856. 1924.

[3]) Siehe hierzu auch die spektroskopischen Beobachtungen von Merton und Nicholson: Proc. Roy. Soc. London, A. Bd. 96, S. 112. 1919, sowie von Keussler: ZS. f. Phys. Bd. 14, S. 19. 1923.

da, wie Wood[1]) und Bonhoeffer[2]) gezeigt haben, einmal gebildete Wasserstoffatome bei den in Frage kommenden Drucken sehr lange existieren können. Insbesondere wenn die Gefäßwände durch kleine Verunreinigungen mit Wasserdampf, Sauerstoff, Kohlenoxyd usw. vergiftet sind, so daß keine atomare Adsorptionsschicht sich bildet, und wenn ferner keine geeigneten Metalloberflächen, an denen besonders lebhaft die Rückbildung der H_2-Moleküle aus Atomen katalytisch erfolgt, sich nahe am Entstehungsort der Atome befinden, kann der Prozentsatz an H-Atomen, der den Molekülen beigemischt ist, sehr groß werden. In diesem Falle wird man trotz niedriger Temperatur die kritischen Potentiale der Atome und die Ionisierungsspannung derselben neben den Anregungsstufen der Moleküle finden. Da, wie auf S. 115 ausgeführt, die Voltwerte für die Wasserstoffatome zwischen 10,2 und 13,6 Volt gelegen sind, also gerade in das Gebiet zwischen erster Anregungsstufe und Ionisierungsspannung des Moleküls hineinfallen, so kann es nicht wundernehmen, daß je nach den Versuchsbedingungen bei einigen Autoren Knicke in den Kurven im fraglichen Voltbereich auftreten, während sie bei anderen fehlen[3]). Einige Zehntel Volt Fehler in der Festlegung der Absolutskala bzw. noch kleinere Fehler in der relativen Lage der Knicke zueinander machen es hoffnungslos, in diesen Fällen zu entscheiden, welche kritischen Werte den Atomen und welche den Molekülen zuzuordnen sind. Nachdem jedoch die neueren Untersuchungen über das Verhalten des atomaren Wasserstoffs die Mittel an die Hand gegeben haben, den Prozentsatz an freien Atomen beliebig herabzudrücken, darf man hoffen, daß in zukünftigen Untersuchungen die auf diese Weise entstandenen Störungen gänzlich behoben werden können. Niederer Druck, Verwendung von geeigneten Metallflächen, tiefe Temperatur, äußerste Reinheit des Gases, Entfernung von Gashäuten sind die anzuwendenden Mittel. Sie genügen naturgemäß erst recht, die Zahl der Wasserstoffatome niedrig zu halten, die durch die zweite

[1]) Wood, R. W.: Phil. Mag. Bd. 42, S. 729. 1921; Bd. 44, S. 538. 1922; Proc. Roy. Soc. London A Bd. 97, S. 455. 1921; Bd. 102, S. 1. 1922.

[2]) Bonhoeffer, K. F.: ZS. f. phys. Chem. Bd. 113, S. 199. 1924; Bd. 116, S. 391. 1925; ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 521. 1925.

[3]) Die Ionisierungsspannung der H-Atome bei 13,6 Volt ist in der Tat in den Kurven oft deutlich festzustellen.

Weise — Bildung von angeregtem (bzw. ionisierten) Atoms und normalem Atom in einem Elementarakt durch Elektronenstoß — entstehen. Die ihnen entsprechenden kritischen Potentiale aber bleiben naturgemäß neben den normalen Anregungspotentialen der Moleküle bestehen. Wir kommen weiter unten hierauf zurück, nachdem wir über den direkten Beweis für das Vorkommen dieses Prozesses berichtet und ebenfalls aus direkten Methoden entnommen haben, daß er nur mit kleiner Ausbeute vorkommt.

Letzteres ergibt sich am klarsten aus den zitierten Untersuchungen der e/m-Bestimmung, der durch Elektronenstoß gebildeten Ionen. Sie ergaben, wie erwähnt, das eindeutige Resultat, daß die erste starke Ionisierungsstufe zur Bildung von Molekülionen führt, während die Bildung von Atomionen nach Ausschaltung sekundärer Prozesse so schwach ist, daß sich mit diesem Verfahren nicht entscheiden läßt, ob sie primär überhaupt stattfindet. Man muß daher, um letzteren Prozeß nachzuweisen, das andere direkte Verfahren, nämlich das spektroskopische anwenden, indem man zeigt, daß, obwohl Wasserstoff*moleküle* durch Elektronen getroffen werden, doch das *Atomspektrum* (Balmerlinien) in Emission zu erhalten ist.

Über das Auftreten von Balmerlinien in Entladungsröhren und auch bei Anregung durch Elektronenstrahlen ohne selbständige Entladung gibt es zahlreiche Untersuchungen. Da jedoch bei Ausführung dieser Arbeiten die inzwischen von Wood und Bonhoeffer geklärten Bedingungen noch nicht bekannt waren, die erfüllt sein müssen, um alle sekundären Effekte zu vermeiden, so erlauben diese Arbeiten keine sicheren Schlüsse auf die uns hier interessierenden *Elementarakte*. Wir besprechen deshalb ausführlicher nur die bislang einzige dieser Frage gewidmete Untersuchung, welche die Erfahrung von Wood und Bonhoeffer benutzen konnte.

Die Arbeit ist von Blackett und Franck[1]) ausgeführt. Beobachtet wurde das Leuchten von Wasserstoff in der Bahn eines Bündels langsamer Kathodenstrahlen. Zu vermeiden sind nach Obigem Zusammenstöße angeregter Moleküle während der Lebensdauer des Anregungszustandes sowie eine Anreicherung des Gases an freien Atomen. Die Bedingungen, die zu erfüllen sind, um einmal gebildete Atome schnell fortzuschaffen, sind oben schon erwähnt; sie wurden mit besonderer Sorgfalt inne-

[1]) Blackett, P. M. u. Franck, J.: Z. f. Phys. Bd. 34, S. 389. 1925.

gehalten. Hinzu kamen Versuche mit so schnell strömendem Gas, daß dauernd frisches Gas vom Kathodenstrahlbündel durchsetzt wurde. Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen wurde von 50—100 Volt variiert. Der Druck konnte so niedrig gewählt werden, daß die freie Weglänge der Moleküle groß war gegenüber dem Durchmesser des Elektronenstrahls. Lichtemission trat dabei nur in dem Bündel selbst auf; es handelt sich also um Anregungsleuchten von Molekülen, die nach dem Anregungsprozeß ungestört bleiben. Beobachtet wurde dabei außer dem Viellinienspektrum das Auftreten der Balmerlinien, wobei diese etwa die Stärke von einigen einzelnen Linien des Viellinienspektrums hatten. Somit tritt Zerfall des Moleküls und Anregung eines Atoms durch Elektronenstoß in einem Elementarakte mit einer Häufigkeit auf, die klein ist gegenüber der einfachen Anregung des Moleküls. Dopplereffektmessungen der Linienbreiten von H_α zeigten, daß die Atome je nach der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen mit 0,3 bis 0,6 Volt Relativenergie auseinanderfahren. Blackett und Franck deuten dies Ergebnis, indem sie annehmen, daß durch den Elektronenstoß ein Übergang des Wasserstoffmoleküls in ein unecht gebundenes angeregtes Molekül eintritt, bei dem die Abstoßungskräfte zwischen den Atomen die Anziehung übertreffen. Eine Abschätzung der Störungsenergie der beiden Elektronen führt dann zu der Vermutung, daß bei der Überführung eines Elektrons in den zweiquantigen Zustand ein Überschuß der Abstoßung noch nicht bestehen sollte; ein Zerfall in ein normales und ein im zweiquantigen Zustand angeregtes Atom sollte danach nicht auftreten. Blackett und Franck geben der Vermutung Ausdruck, daß bei der Überführung des Moleküls in diesen Zustand ein Gebilde entsteht, das in normale Atome zerfällt, während der Überschuß der aufgenommenen Energie über die Dissoziationsarbeit des normalen H_2-Moleküls zwischen Emission von Licht und Translationsenergie der auseinanderfahrenden Atome aufgeteilt wird. Dazu paßt, daß in den beschriebenen Versuchen neben Viellinienspektrum und Balmerserie ein kontinuierliches Spektrum auftritt, das schon lange bekannt, aber nicht gedeutet war. Es erstreckt sich nach Versuchen von Schumann sowie von Hopfield und Leifson[1]) an seinem kurzwelligen

[1]) Schumann, V.: Smithonian Inst. Bd. 29, S. 13. 1903. Hopfield, J. J. u. Leifson, S. W.: Phys. Rev. Bd. 25, S. 716. 1925.

Ende bis weit ins Ultraviolett und am langwelligen bis ins rote Spektralgebiet. Da das Spektrum unter den oben geschilderten Bedingungen auftritt, muß es jedenfalls durch Zusammenstöße von Elektronen mit Molekülen in einem Elementarakte angeregt werden. Horton und Davies sowie Gehrcke und Lau[1]) zeigen, daß dieses Spektrum, was zu obiger Erklärung paßt, durch etwas langsamere Elektronen angeregt werden kann, als das Balmer-Linienspektrum. In mehreren Arbeiten, in denen das Erscheinen dieses kontinuierlichen Spektrums bei verschiedenen Entladungsbedingungen studiert wird, kommen Schüler und Wolf[2]) zu einer anderen Deutung des fraglichen kontinuierlichen Spektrums. Sie halten es für ein Wiedervereinigungsspektrum zweier H-Atome unter dem Einfluß elektrischer Felder. Es erscheint uns jedoch nicht ersichtlich, wie diese Deutung den beschriebenen Experimenten gerecht werden kann[3]).

Da bei der Zertrennung eines Moleküls in ein normales Atom und in ein angeregtes, das H_a emittiert, die Relativenergie der auseinanderfahrenden Atome schon 0,3—0,6 Volt betragen kann, so ist für den Prozeß der Zerlegung eines Moleküls in ein Atomion, ein Atom und ein Elektron zu erwarten, daß die Zerfallprodukte sich mit einem merklichen Betrag an kinetischer Energie relativ zueinander trennen werden. Daher scheint die Hoffnung gering geworden zu sein, direkt aus Messungen der Ionisierungsspannung des Wasserstoffs die Dissoziationsarbeit desselben ermitteln zu können. Deshalb wollen wir auf die verschiedenen Versuche solcher Deutungen nicht näher eingehen und nur ein bemerkenswertes Resultat von Olson und Glockler[4]) erwähnen. Diese Autoren finden in

---

[1]) Horton, F. u. Davies, A. C.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 872. 1923. Gehrke, E. u. Lau, E.: Sitzber. d. Berl. Akad. 1922, S. 453; 1923, S. 242; Ann. d. Phys. Bd. 76, S. 673. 1925.

[2]) Schüler, H. u. Wolf, K. L.: ZS. f. Phys. Bd. 33, S. 42. 1925.

[3]) In einer nach Niederschrift dieses Kapitels erschienenen Arbeit über das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums unter verschiedenen Entladungsbedingungen vertreten Schüler und Wolf: ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 477, 1926 u. a. die Hypothese, daß das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums deshalb auf das Gebiet des Kathodenstrahlbündels beschränkt sei, weil die Wiedervereinigung nur in dem Gebiet stattfinden könne, in dem das elektrische Feld der Elektronen wirksam sei, da ein äußeres Feld nicht vorhanden ist. Da aber freie Atome sofort aus dem Beobachtungsraum entführt worden sind, scheint uns kaum anzunehmen, daß dazu hinreichend viele Atome in der Bahn der Kathodenstrahlen vorhanden sind.

[4]) A. R. Olson u. G. Glockler, Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, 122, 1923.

ihren Kurven außer 3 kritischen Potentialen, die sie als Anregungsspannungen des Moleküls bezeichnen, 5 zum Teil recht schwache Knicke bei Voltwerten, die gleich den Anregungsspannungen des zweiten bis sechsten Gliedes der Lymanserie sind zuzüglich eines Betrages von 3,7 Volt, der gut mit der Arbeit zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls übereinstimmt. Interessant ist im Zusammenhang mit der Arbeit von Blackett und Franck, daß ein Knick, der dem ersten Glied der Lymanserie entspricht, fehlt, wofür die Autoren damals keine Deutung hatten. Bedenklich ist bei dieser Untersuchung, daß die übrigen drei kritischen Potentiale mit keinem der sonst im Wasserstoff beobachteten übereinstimmen. Man könnte daher den Verdacht haben, daß die Knicke durch Anregung freier Atome entstanden sind[1]) und daß die Korrektur für die gesamte Voltskala nicht richtig bestimmt ist. Für eine wirkliche Messung der Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs durch Elektronenstoßversuche möchten wir vorerst diese Resultate nicht halten.

Auch frühere Versuche, aus der Ionisierungsstufe bei 16,1 Volt einen Maximalwert für die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls auszurechnen, haben sich nicht bewährt. Eine Klärung der Verhältnisse ergab sich erst aus den Untersuchungen der Stoßprodukte durch e/m-Bestimmungen, auf die wir nunmehr näher eingehen müssen. Wir verweisen dazu auf die Beschreibung der Apparatur von Smyth Kap. II § 6 S. 102 bis 105 sowie auf das ebenfalls dort abgebildete Beispiel von Kurvenzügen. Unter Vermeidung von Sekundäreffekten durch Zusammenstöße erhalten alle Autoren, die mit dieser Methode arbeiten, Kurven vom Typ der A-Kurve der Abb. 44, aus der deutlich hervorgeht, daß der praktisch allein vorkommende Primärprozeß die Bildung von H_2^+-Molekülen ist. Die Mindestspannung, bei der das diesen Ionen entsprechende Maximum auftritt, bestimmen Hogness und Lunn durch Eichung der Apparatur mit He zu 16 Volt. Auch die Maxima, die bei höheren Drucken auftreten, um bei ganz hohen, wie im Falle der Kurve B, das Bild ganz zu beherrschen, fangen von 16 Volt an, sich bemerkbar zu machen. Kallman und Bredig[2]) halten es jedoch noch für nicht ausgeschlossen, daß das Maximum, das

[1]) Siehe auch die Kritik von Compton, K. T. u. Mohler, F. L.: Critical Potentials. Bull. Nat. Res. C. Bd. 9. 1924.

[2]) Kallmann, H. u. Bredig, M.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 736. 1925.

in der Kurve mit H_{2-1}^+ bezeichnet wird, erst bei etwas höheren Voltwerten in Erscheinung tritt (das Maximum H_{3-1}^+ tritt bei ihnen nicht auf). Aus der Abhängigkeit des Verhältnisses der Intensität der vier Maxima zueinander vom Druck und der Stärke der beschleunigenden und verzögernden Felder schließen Smyth und Hogness und Lunn, daß die Ionen H^+, H_3^+, H_{3-1}^+ und H_{2-1}^+ vollkommen sekundär gebildet werden, während Kallman und Bredig nach ihren Kurven vermuten, daß H^+ zum Teil auch primär gebildet wird. Die Resultate der Arbeit von Blackett und Franck machen diese letztere Auffassung sehr wahrscheinlich. Als Mindestenergie zur Anregung dieses Prozesses muß man den Wert 17,3 bis 17,8 Volt erwarten, der sich nach der Gleichung

$$J_H^{\infty} + DH_2 = 13{,}6 + 3{,}7 \text{ (bis } 4{,}2) = 17{,}3 \text{ (bis } 17{,}8) \text{ Volt}$$

nach den oben angegebenen Zahlenwerten für die Ionisierungsspannung des Atoms und die Dissoziationsarbeit des Moleküls berechnet. Da beim Zerfall in normale und angeregte Atome die Zerfallsprodukte mit Relativenergie auseinanderfahren, wird man, wie erwähnt, das gleiche Verhalten erst recht für den Zerfall in ein Atomion, ein Atom und ein Elektron erwarten und daher zur Auffassung kommen, daß der Prozeß eine noch etwas größere Energie verbrauchen wird. Das Auftreten von H^+-Ionen schon von 16 Volt Beschleunigungsspannung der Elektronen an widerspricht dieser Auffassung nicht (wie z. B. Smyth annimmt), da die positiven Ionen ja eine recht stattliche kinetische Energie durch Anbringung der elektrischen Felder bekommen, die zur e/m-Bestimmung benutzt werden. Molekülionen mit großer kinetischer Energie können naturgemäß bei Zusammenstößen zerfallen. Auf die Maxima H_{2-1}^+ und H_{3-1}^+ sind wir bei Besprechung der Methode schon eingegangen. Sie sind durch Ionen hervorgerufen, die als H_2^+- oder als H_3^+-Ionen beschleunigt und als H^+-Ionen im Magnetfeld abgelenkt werden; sie haben also, nachdem sie ihre Geschwindigkeit erhalten haben, einen Dissoziationsprozeß durchgemacht. Nach Smyth und Hogness und Lunn entsteht diese Dissoziation durch Stöße. Auffällig ist dabei, daß Stöße in anscheinend nicht geringer Zahl vorkommen, die Dissoziation hervorrufen, ohne die Geschwindigkeit und Richtung der Zerfallsprodukte wesentlich zu beeinflussen. Blackett und Franck halten diesen Effekt für eine Analogie zu der durch

Elektronenstoß hervorgerufenen Überführung des Elektronensystems des stabilen Moleküls in das instabile. Da aber nach der obigen Energiebilanz etwa 2 Volt aus der Translationsenergie entnommen und in Dissoziationsenergie umgesetzt werden müssen, sollte ein Dissoziationsprezeß, der ohne wesentlichen Impulsaustausch stattfindet, nur bei positiven Ionen vorkommen, die durch das Feld schon eine kinetische Energie bekommen haben, die groß gegen 2 Volt ist. Diese Bedingung scheint in den betreffenden Versuchen erfüllt zu sein. Kallmann und Bredig halten nach ihren Kurven auch einen spontanen Zerfall des H_2^+-Ions für möglich. In diesem Falle, den wir nicht für wahrscheinlich halten, müßte das H_2^+-Ion die Zerfallsenergie schon bei seiner Bildung empfangen haben. Falls das Gebilde, das durch 16 Voltstrahlen erzeugt ist, geht das nach obigen Betrachtungen nicht, denn es scheint nach den thermischen Untersuchungen ganz ausgeschlossen zu sein (wie es viele Autoren und auch Smyth und Hogness und Lunn tun), dem Wasserstoff eine Dissoziationsarbeit von nur 2,4 Volt, die etwa gleich der des Chlors wäre, zuzuschreiben. Da aber bei den in Frage kommenden Versuchen höhere Elektronengeschwindigkeit zur Erzeugung der Ionen verwandt wurde, ist es denkbar, daß ein metastabil angeregtes Molekülion gebildet wurde, das bei Störungen zerfällt. Auch normale H_2^+-Ionen, die durch 16-Voltstrahlen gebildet werden, sollten, wie aus der theoretischen Einleitung des Kapitels folgt, Kernschwingungsenergie als innere Energie enthalten, da die Bindung des Molekülions sicher wesentlich schwächer ist als die des normalen Moleküls. Letzteres ist aus der Abschattierung der Banden des Wasserstoffspektrums zu entnehmen. Leider genügt im übrigen die Analyse des Vellinienspektrums bisher nicht, um wesentliche Schlüsse für die Stoßprozesse daraus zu ziehen, und leider sind auch die Versuche, aus Modellvorstellungen etwas über die Bindungs- und Anregungsenergien zu erfahren, bisher gescheitert. Die Berechnungen des Baues des Molekülions, die Pauli und Nissen gemäß der „klassischen" Quantentheorie ausgeführt haben, führen zu falschen Werten der Ionisierungsspannung. Nach den Vorstellungen der neuen Quantenmechanik ist das verständlich. Wir erwähnen diese Tatsache, da oft noch in den experimentellen Arbeiten das Pauli-Nissenmodell zum Vergleich herangezogen wird.

Weitere Literatur:

Hughes, A. L. und Dixon: Phys. Rev. Bd. 10, S. 495. 1917.
Franck, J. und Hertz G., Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, 34, 1913.
Mayer, F.: Ann. d. Phys. Bd. 1, 45, 1914.
Davis, B. und Goucher, F. S.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 101. 1917.
Bishop, F. M.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 244. 1917.
Franck, J., Knipping, P. und Krüger, T.: Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 21, S. 728, 1919.
Found, C. G.: Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920.
Compton, K. T. und Olmstead, P. S.: Phys. Rev. Bd. 17, S.45. 1921.
Krüger, T.: Ann. d. Physik Bd. 64, S. 288. 1921.
Boucher, P. E.: Phys. Rev. Bd. 19, S. 189. 1922.
Foote, P. D. und Mohler, F. L.: Origin of Spektra, S. 68.
Mohler, F.L., Foote, P.D. u. Kurth, E.H.: Phys. Rev. Bd.19, S.414. 1922.
Olmstead, P. S.: Phys. Rev. Bd. 20, 613. 1922.
Duffendack, O. S.: Phys. Rev. Bd. 20, S. 665. 1922.
Horton, F. und Davies, A. C.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 872. 1923.
Mackay, C.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923; Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.
Olson, A. R. und Glockler, G.: Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 9, S. 122. 1923.
Olmstead, P. S. und Compton, K. T.: Phys. Rev. Bd. 22, S. 559. 1923.
Kwei: Phys. Rev. Bd. 141, S. 537. 1925, Band 26.

Anmerkung bei der Korrektur:

Die Kenntnisse über die Konstitution des Wasserstoffmoleküls sind durch eine soeben erschienene Arbeit von Enos E. Witmer[1]) so wesentlich bereichert worden, daß in einem Zusatz bei der Korrektur hierüber kurz berichtet werden muß.

Witmer hat in Aufnahmen eines im Schumanngebiet liegenden Bandenspektrums des Wasserstoffs, die Lyman vorgenommen hat, eine Bandenkonvergenz wahrscheinlich gemacht. Hieraus geht hervor, daß zwischen der Beeinflussung des Wasserstoffs durch Elektronenstoß und durch Strahlungsprozesse eine viel stärkere Analogie besteht, als sie Blackett und Franck angenommen hatten, und ferner ergibt sich nunmehr die Möglichkeit, auch für Wasserstoff die Dissoziationsarbeit (bisher nur angenähert) auszurechnen. Lyman hat in einem Gemisch von viel Argon und wenig Wasserstoff einen sehr einfachen Bandenzug des Wasserstoffviellienienspektrums erhalten, der sich von etwa 1050 bis etwa 1650 Å, also von kurzen zu langen Wellenlängen hin erstreckt und in dem man (wie z. B. bei dem oben erwähnten Fluoreszenzbandenzug des Jods) die Absolutwerte der Energie eines Schwingungsquants und den Gang derselben mit der Quantenzahl direkt ablesen kann. Die kurzwelligste Bande führt von einem angeregten Zustand zum nichtschwingenden Normalzustand, die zweite Bande zum Normalzustand mit der Schwingungsquantenzahl 1 usw. Da beim 11. Schwingungsquant der Energiewert schon auf weniger als auf die Hälfte abgesunken ist, so läßt sich die Wellenlänge, bei der eine Konvergenzstelle liegen muß, mit ziemlicher Genauigkeit extrapolieren, und aus der Summe der Schwingungs-

[1]) Witmer, E. E.: Proc. Nat. Acad. Amer. Bd. 12, S. 238, 1926.

quanten die Dissoziationsarbeit entnehmen. Sie liegt zwischen 4,5 und 4,1 Volt, stimmt also mit dem Wert von Isnardi (a. a. O.) am besten überein. Man wird ferner mit Witmer annehmen, daß der Anfangszustand, von dem aus der Bandenzug emittiert wird, das *nicht schwingende* Molekül im ersten Anregungszustand ist. Dann ist die Anregungsspannung für den ersten Elektronensprung des Moleküls 11,61 Volt. Den Grund, daß in einem Gemisch von viel Argon und wenig Wasserstoff nur dieser Anfangszustand für die Emission des Bandenzugs in Frage kommt, möchten wir (etwas abweichend von Witmer) darin sehen, daß ursprünglich stärker schwingende Wasserstoffmoleküle bei Zusammenstößen mit Argon ihre Schwingungsenergie abgeben, ehe sie emittieren. Ein solcher Prozeß entspricht durchaus anderen Beobachtungen über die Häufigkeit der Stöße zweiter Art. Witmer versucht ferner in der genannten Arbeit aus der ersten Anregungsstufe und den Resultaten von Glitscher über die Intensitätsverteilung im sichtbaren Viellinienspektrum ein Elektronentermschema des Wasserstoffmoleküls aufzustellen. Diese Resultate scheinen uns vorläufig noch recht unsicher.

Kombiniert man das Lymansche Spektrum mit einer Abbildung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums, die sich in einer ebenfalls jetzt erschienenen Arbeit von Leifson[1]) findet, so sieht man, daß das oben erwähnte kontinuierliche Spektrum sich an die von Witmer extrapolierte Bandenkonvergenzstelle *anschließt*. Damit kann wohl die Vorstellung von Blackett und Franck über das Zustandekommen dieses Spektrums als stark gestützt gelten. Fallen muß aber, wie schon erwähnt, die Vorstellung, daß zu einer Emission erst eine Umwandlung in ein unecht gebundenes Molekül durch Elektronenstoß notwendig sei.

§ 3. Stickstoff.

Auch am Stickstoffmolekül sind vielfach kritische Potentiale bestimmt worden. Wir werden hier vor allem solche Untersuchungen besprechen, bei welchen gleichzeitig spektroskopische Beobachtungen angestellt wurden. In Stickstoffspektren sind mehrere *Bandensysteme* in dem oben erläuterten Sinne bekannt[2]), die also je zu einem bestimmten Elektronensprung des Moleküls mit allen möglichen Änderungen der Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen gehören. Nach Birge[3]) ist der Elektronenendzustand für die Emission der sogenannten zweiten und vierten positiven Gruppe

[1]) Leifson, S. W.: Astroph. J. Bd. 63. S. 73. 1926.

[2]) Vgl. Heurlinger, P.: ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 82. 1920. Hulthén E. und Johansson, G.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 308. 1924. Mecke, R., Lindau, P.: Phys. ZS. Bd. 25, S. 277. 1924. Lindau, P.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 343; Bd. 30, S. 187, 1924.

[3]) Birge, R. T.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 294. 1924. Nature Bd. 114, S. 642. 1924.

gemeinsam und übereinstimmend mit dem Anfangszustand der ersten positiven Gruppe. (Die sogenannte dritte positive Stickstoffgruppe gehört nicht dem N_2 an, sondern dem NO.)

In Abb. 50 sind nach H. Sponer[1]) einige der Terme mit der Schwingungsquantenzahl Null aufgezeichnet. Übergänge zwischen diesen Termen (bzw. genauer Termgruppen entsprechend den verschiedenen Werten der Rotationsquantenzahl) ergeben jeweils die *Nullbande* eines Bandensystems; in der Abbild. sind die Nullbanden der ersten, zweiten und vierten positiven Gruppe eingezeichnet. H. Sponer hat nach der Methode von Hertz die Emission der Nullbande der zweiten positiven Gruppe von 13,0 ± 0,3 Volt an festgestellt. Man kann danach aus den spektroskopischen Daten auch die Energien für den unteren Zustand der zweiten und vierten, sowie ferner der ersten und für den oberen Zustand der vierten Gruppe berechnen.

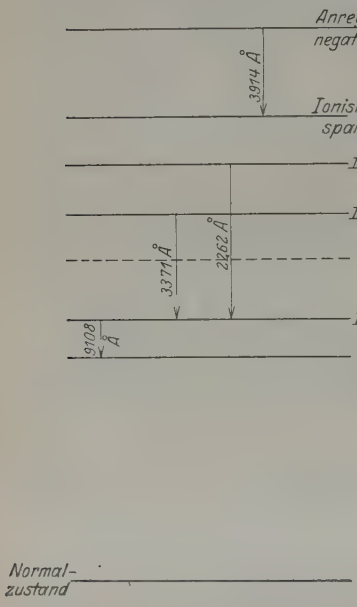


Abb. 50.

Duncan[2]) hat nach ähnlichem Verfahren die Anregungsspannungen der ersten, zweiten und vierten positiven Gruppe bestimmt. Die Ergebnisse sind:

$$9{,}5 \pm 0{,}5;\ 12{,}0 \pm 0{,}5;\ 15{,}0 \pm 0{,}5 \text{ Volt.}$$

Man erkennt nahe Übereinstimmung mit den aus obigem Schema zu ersehenden spektroskopisch bestimmten Differenzen bzw. nach

[1]) Sponer, H.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 622. 1925.

[2]) Duncan, D. C.: Astroph. J. Bd. 62, S. 145. 1925. Vgl. auch Duffendack, O. S. u. Duncan, D. C.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 295. 1924. Duffndack, O. S.: Astroph. J. Bd. 61, S. 209. 1925.

H. Sponer festgelegten Absolutwerten der Terme[1]). Duncan hat ferner Anregungspotentiale von drei weiteren Bandensystemen bestimmt, die er als fünfte bis siebente positive Stickstoffgruppe bezeichnet. Nach Birge[2]) ist jedoch seine siebente positive Gruppe die sogenannte vierte positive Kohlenstoffgruppe, die dem CO zugehört, und seine fünfte positive Gruppe wahrscheinlich die zumeist dem CO_2 zugeschriebene dritte positive Kohlenstoffgruppe. Das für diese letzte bestimmte Anregungspotential ist $10{,}0 \pm 0{,}5$ Volt; für das von Duncan als sechste positive Gruppe bezeichnete System wurden $15{,}5 \pm 0{,}5$ Volt gefunden.

Ältere Elektronenstoßuntersuchungen[3]) in N_2-Gas, bei denen Energieverluste der Elektronen oder lichtelektrisch ausgelöste Sekundärströme untersucht wurden, haben unterhalb der Ionisierung kritische Potentiale ergeben, die als Anregungsspannungen der in Abb. 50 mit 7,9 und 9,3 Volt bezeichneten Terme bzw. der zugehörigen Termgruppen für verschiedene Schwingungsquantenzahlen angesehen werden können. Es ist dabei zu bedenken, daß man bei den nicht spektroskopischen Elektronenstoßmessungen natürlich i. A. nicht die reinen Elektronenterme, sondern die Maxima der entsprechenden Absorptionsgebiete fassen wird.

Außerdem wurde eine Ionisierung bei 16 bis 17 Volt festgestellt. Wir erwähnen insbesondere die Werte von Brandt: 16,9; Mohler und Foote: 16,9; Mackay: 16,3. Die übrigen Messungen gaben Werte, die um die angegebenen schwanken. Bei dieser Spannung werden, wie Smyth[4]) vermittelst e/m-Bestimmung der Ionen gezeigt hat, Molekülionen N_2^+ gebildet.

---

[1]) Bezüglich der vorhandenen Abweichungen vgl. auch Birge, R. T.: Nature Bd. 117, S. 81. 1926.

[2]) Birge, R. T.: Nature Bd. 117, 1926.

[3]) Mackay, C. A.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923. Phys. Rev. Bd. 23, S. 553. 1924. Mohler, F. L. u. Foote, P. D.: Bur. Stand. 1920, Nr. 400. Smyth, H. D.: Phys. Rev. Bd. 14, S. 409. 1919. Brandt, E.: ZS. f. Phys. Bd. 8, S. 32. 1921. Davies, B. u. Goucher, F. S.: Phys. Rev. Bd. 13, S. 1. 1919. Goucher, F. S.: Phys. Rev. Bd. 8, S. 561. 1916. Bloch, L. u. E.: Comptes Rendus Bd. 170, S. 1380. 1920. Stead, G. u. Gossling, B. S.: Phil. Mag. Bd. 40, S. 413. 1920. Boucher, P. E.: Phys. Rev. Bd. 19, S. 189. 1922. Bishop, F. M.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 244. 1917. Found, C. G.: Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920. Franck, J. u. Hertz, G.: Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, 34, 1913. Mayer, F. Ann. d. Phys. Bd. 1, 45, 1914.

[4]) Smyth: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 104, S. 121. 1923.

Oberhalb dieser Ionisierungsspannung liegt das Anregungspotential der negativen Stickstoffbanden; WIEN[1]) hat durch Untersuchung der Ablenkung von im Vakuum verlaufenden Stickstoff-Kanalstrahlen durch elektrische Felder sichergestellt, daß diese negativen Banden, wie seit langem vermutet wurde, einem positiven Ion angehören, während der Träger der positiven Banden elektrisch neutral ist. H. SPONER hat die Anregungsspannung der Nullbande λ 3914 der negativen Gruppe nach der HERTZschen Methode zu 19,6 Volt bestimmt. Zwar gibt WITMER[2]) an, daß diese Bande auch bei 19 Volt zu erhalten sei, doch ist dieser Wert wohl weniger genau. Nimmt man an, daß der Endzustand der Emission der negativen Gruppe der Grundzustand des N_2^+ ist, so erhält man daraus als Ionisierungsspannung des N_2-Moleküls (notwendige Energie zur Überführung des *nicht schwingenden* N_2 in *nicht schwingendes* N_2^+ plus Elektron) 16,5 Volt in befriedigender Übereinstimmung mit den früheren direkten Messungen. Daß diese zumeist etwas größere Werte liefern als die soeben definierte Ionisierungsenergie, ist leicht verständlich, da dem N_2^+ stets etwas Schwingungsenergie erteilt werden wird.

BRANDT und SMYTH haben noch zwei höhere Ionisierungsspannungen des N_2 gefunden. Die Werte sind

BRANDT: 24,6; 29,9;
SMYTH: 24,1; 27,7.

Von BRANDT sind die Absolutwerte durch Eichung mit He bestimmt und deshalb um 0,8 Volt zu korrigieren, was hier geschehen ist (vgl. Kap. III § 3)[3]). SMYTH hat die erste Ionisierungsspannung gleich 16,9 Volt angenommen und die übrigen Zahlen auf diesen Wert bezogen. Nach SMYTH werden bei der höchsten Spannung (27,7) zum ersten Male Atomionen N^+ primär gebildet. Für 24,1 Volt erschloß SMYTH nach dem gefundenen e/m das Auftreten von N^{++}; nach seinen inzwischen beim H_2 gemachten Erfahrungen (vgl. Kap. II § 6 sowie Kap. VI § 2) nimmt er jedoch an, daß in Wahrheit hier ein lockeres N_2^+ entsteht, das bei Zusammenstößen mit Molekülen in N und N^+ zertrennt wird. Dies wird gestützt durch Unter-

[1]) WIEN, W.: Ann. d. Physik Bd. 69, S. 331. 1923.
[2]) WITMER, E. E.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 780. 1925.
[3]) Diese Korrektion ist auch bei dem oben genannten Wert von BRANDT für die Ionisierungsspannung angebracht.

suchungen von Hogness und Lunn[1]), die jedoch zu dem Schluß kommen, daß auch bei dem dritten Ionisierungspotential keine Atomionen entstehen. Die Lösung dieser Frage bleibt abzuwarten.

Negative Ionen N_2^- sind von Smyth und von Hogness und Lunn gefunden worden, doch nur in sehr geringer Menge. Da normaler Stickstoff keine merkliche Elektronenaffinität hat, wie aus Untersuchungen über Ionenbeweglichkeit hervorgeht, kann man kaum annehmen, daß diese Ionen durch Anlagerung an ein N_2-Molekül im Grundzustand entstehen. Man könnte vermuten, daß eine angeregte (metastabile) Form des N_2 eine Elektronenaffinität besitzt; vielleicht sind auch die angeblichen negativen N_2-Ionen in Wahrheit Ionen einer Verunreinigung (etwa NO).

In der Gegend von 70 Volt scheint nach Beobachtungen verschiedener der schon genannten Verfasser ein weiteres Potential zu liegen, das mit dem Auftreten eines Linienspektrums (Funkenspektrum) zusammenhängt und sich unter Umständen mit sehr hellem Leuchten bei verstärkter elektrischer Leitfähigkeit des Gases bemerkbar macht.

Langmuir[2]) hat aus dem Fehlen jeder Dissoziation bei Untersuchung nach seinem beim Wasserstoff angewandten Verfahren (Änderung des Wärmeleitvermögens in der Umgebung eines hocherhitzten Wolframdrahtes) geschlossen, daß die Dissoziationsarbeit des N_2 größer als 10 Volt sei. Nach theoretischen Schätzungen von Eucken soll sie sogar noch wesentlich höher liegen. Eine solche Größe der Dissoziationsenergie macht verständlich, wie H. Sponer[3]) und ausführlicher K. T. Compton[4]) erläutert haben, daß Merton und Pilley[5]) unter gewissen Bedingungen in einem Gemisch He—N_2 das *Linienspektrum* des N anregen konnten, in A—N_2 dagegen nicht. Das metastabile He (19,8 bzw. 20,5 Volt) besitzt Energie genug, die Stickstoffmoleküle bei Zusammenstößen zu dissoziieren, das metastabile *A* (11,5 Volt) dagegen nicht. Die Dissoziationsenergie muß also zwischen 11,5 und 20,5 Volt liegen. H. Sponer kommt zu dem Ergebnis, daß

---

[1]) Hogness, T. R. u. Lunn, E. G.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 792. 1925.
[2]) Langmuir, J.: a. a. O., Fußnote 1, S. 258.
[3]) A. a. O., Fußnote 1, S. 268.
[4]) Compton, K. T.: Phil. Mag. Bd. 50, S. 512. 1925.
[5]) Merton, T. R. u. Pilley, J. G.: Proc. of the roy. soc. of London, Ser. A, Bd. 107, S. 411. 1925.

sie sehr nahe bei der *unteren* der angegebenen Grenzen liegen müsse, zum mindesten aber unterhalb 13,0 Volt.

Von 24 Volt an werden die N_2-Moleküle in N und N^+ zerlegt, wofür die Energie nach dem Ergebnis von Smyth größtenteils durch das stoßende Elektron geliefert werden muß — denn die Zertrennung des bei etwa 24 Volt gebildeten instabilen N_2^+ in N und N^+ darf gewiß nur wenig Energie erfordern — da sonst das Weiterfliegen der N mit unveränderter Richtung und Geschwindigkeit unverständlich wäre. Wenn die dabei entstehenden N und N^+ im Grundzustand sind, so muß demnach die Dissoziationsenergie von N_2 vermehrt um die Ionisierungsenergie des N ungefähr 24 Volt betragen[1]); mit 11,5 Volt Dissoziationsarbeit würde man etwa 12,5 Volt als Ionisierungsspannung des *N*-Atoms erhalten, während nach dem Spektrum des N dieser Wert 12,2 Volt zu sein scheint (vgl. Kap. 3 § 9). Andererseits wäre der Überschuß von etwa 24 Volt über 16,5 als Dissoziationsarbeit des N_2^+-Ions anzusehen. Daß man so eine *kleinere* Dissoziationsarbeit für N_2^+ als für N_2 erhält, ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Schwingungsquanten des N_2 mit wachsender Elektronenanregung kleiner, die Bindung der Atome also lockerer wird.

Die von H. Sponer angegebene obere Grenze für die N_2-Dissoziation ist aus Beobachtungen über das Verhalten des „*aktiven*" Stickstoffs gewonnen. E. P. Lewis[2]) entdeckte 1900 in einem mit Stickstoff gefüllten Entladungsrohre ein Nachleuchten nach dem Durchgang einer kondensierten Entladung. Dieses Nachleuchten ist später von verschiedenen Verfassern weiter untersucht worden. Schon Strutt[3]) (Lord Rayleigh), der ihm eine Reihe von Arbeiten gewidmet hat, vermutete, daß das Nachleuchten durch eine Vereinigung von N-Atomen zu N_2-Molekülen veranlaßt sei; doch hat er diese Annahme später wieder aufgegeben. Seine ursprüngliche Vermutung wird, wie H. Sponer ausführt, durch die im vorangehenden Paragraphen besprochenen Erfahrungen von Wood und Bonhoeffer über den einatomigen Wasserstoff wieder wahrscheinlicher gemacht. Eine Vereinigung von Stickstoffatomen zu Molekülen ist nicht bei gewöhnlichen Stößen, sondern nur bei den seltenen Dreierstößen möglich; es

[1]) Sponer, H.: Naturwiss. Bd. 14, S. 275. 1926.

[2]) Lewis, E. P.: Astroph. Journ., Bd. 12, 8, 1900; Bd. 20, 49, 1904.

[3]) Strutt, R. J.: Verschiedene Arbeiten, zumeist in den Proc. Roy. Soc. London (A).

wird danach verständlich, daß die völlige Vereinigung der Stickstoffatome zu Molekülen unter Umständen verhältnismäßig große Zeiten erfordern kann. Jedoch sind, wie zuerst TIEDE und DOMCKE[1]) zeigten, Spuren von Verunreinigungen (etwa O_2) zur Erzeugung des Nachleuchtens nötig; offenbar verhindern diese, wie beim Wasserstoff, die Vereinigung der Atome an den Gefäßwänden. Stoßen in einem Dreierstoß ein N_2-Molekül und zwei N-Atome zusammen, die sich dabei zu einem Molekül vereinigen, so wird der Fall eintreten können, daß die *gesamte* durch die N_2-Bildung freigewordene Energie (deren kinetischer Anteil bei normalen Temperaturen natürlich zu vernachlässigen ist) in *einem* der nach dem Stoß vorhandenen N_2-Moleküle als Anregungsenergie enthalten ist. Aus dem Umstand, daß die Nullbande der zweiten positiven Gruppe des N_2 im Nachleuchten nicht festzustellen ist, schließt H. SPONER, daß die Dissoziationsenergie kleiner als 13 Volt sei; das starke Auftreten von solchen Banden der ersten positiven Gruppe, die etwa 11,4 Volt als Anregungsenergie besitzen, spricht nach H. SPONER dafür, daß die Dissoziationsenergie nahe bei diesem Werte liegt. Freilich wird man diese letztere Schlußweise nur dann als berechtigt anerkennen können, wenn man es für besonders wahrscheinlich hält, daß in der erläuterten Weise das eine der beiden Moleküle die ganze Energie aufnimmt.

§ 4. Sauerstoff.

Ultraviolette Absorptionsbanden des O_2-Moleküls sind am genauesten von FÜCHTBAUER und HOLM[2]) gemessen und von KRATZER analysiert worden. Wie wir durch briefliche Mitteilung von H. SPONER und R. T. BIRGE erfahren, ist kürzlich in Berkeley eine Bandenkonvergenzstelle aufgefunden, deren Grenzfrequenz etwa 7,1 Volt entspricht[3]). Es kann also mit dieser Energie das O_2-Molekül in zwei Atome zerlegt werden, die nach dem Termschema des Atoms beide praktisch die Energie des

[1]) TIEDE, E. u. DOMCKE: Chem. Ber. Bd. 46, S. 4065. 1913; Bd. 47, S. 801. 1914. Siehe dort auch die ältere Literatur.

[2]) FÜCHTBAUER, CHR. u. HOLM, E.: Phys. ZS. Bd. 26, S. 345. 1925; siehe auch SCHMIDT, E.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 475. 1925.

[3]) Anmerkung bei der Korrektur: Die Schlußfolgerungen von SPONER und BIRGE stützen sich auf die inzwischen erschienene Arbeit von LEIFSON, S. W.: Astroph. J. Bd. 63, S. 73. 1926.

Normalzustandes des Atoms haben müssen; über diesem Zustand liegen zunächst nur zwei ihm eng benachbarte (metastabile) Terme; die dann folgende nächste Anregungsstufe ist etwa 9,1 Volt höher. Man hat also praktisch den obigen Betrag von etwa 7,1 Volt als Dissoziationsenergie des O_2 anzusehen.

Aus elektrischen Messungen bestimmte kritische Potentiale sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Kritische Potentiale des O_2.

Anregung	Ionisierung
7,9	15,5 ± 0,5[1])
8,0	14,0[2])
	12,6; 16,1[3])
	15,5; 22,5; 23[4])

Ältere Untersuchungen[5]) schienen in der Gegend der Anregungsspannung eine Ionisierung zu ergeben, die jedoch später nicht bestätigt ist.

Smyth hat die Bedeutung der von ihm gemessenen Ionisierungen durch e/m-Bestimmung festgestellt. Bei 15,5 Volt wird O_2^+ gebildet; bei 22,5 ein instabiles, in O und O^+ zerfallendes O_2^+ (scheinbares O^{++}). Von 23 Volt an fand er O^+ — wobei wohl nicht sicher ist, daß diese beiden letzteren Potentiale wirklich verschieden sind. Die Menge der gefundenen scheinbaren O^{++} ist nur geringfügig im Vergleich zu den O^+. Da die Ionisierungsspannung des O-Atoms (13,6 Volt), vermehrt, um die obige Dissoziationsarbeit des O_2, nur 20,7 Volt ergibt, vermutet H. Sponer[6]) (vergleiche die bei Stickstoff ausgeführten Überlegungen), daß der von Smyth gemessene Wert 22,5 oder 23 etwas zu hoch liegt.

---

[1]) Mohler, F. L. u. Foote, P. D.: Bur. of Stand. 1920. Nr. 400.

[2]) Boucher, P. E.: Phys. Rev. Bd. 19, S. 189. 1922.

[3]) Franck, J. u. Hertz, G.: Verh. d. D. Phys. Ges. Bd. 15, S. 34. 1913. Mayer, F.: Ann. d. Phys. Bd. 1, S. 45, 1914. Mackay, C. A.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924; Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923. Lockrow, L. L.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 553. 1924.

[4]) Smyth, H. D.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 105, S. 116. 1924.

[5]) Hughes, A. L. u. Dixon, A. A.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 495. 1917. Bishop, F. M.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 244. 1917.

[6]) Sponer, H.: Naturwiss. Bd. 14, S. 275. 1926.

Neue Messungen von Hogness und Lunn stützen, wie uns Herr Hogness brieflich mitteilt, diese Vermutung. Hogness und Lunn fanden von 20 ± 1 Volt an O^+-Ionen; da das Verhältnis der gebildeten O^+ und O_2^+ vom Druck unabhängig ist, kann man nicht zweifeln, daß die O^+Ionen *primär* gebildet werden. Das Potential für die Bildung von O_2^+ bestimmten Hogness und Lunn gleichfalls etwas niedriger als Smyth, nämlich als 13 ± 1 Volt. Da, wie oben erwähnt, das O_2-Molekül eine Bandenkonvergenz besitzt, also durch Licht und um so mehr durch Elektronenstoß in ein normales und ein angeregtes Atom zerlegt werden kann, so ist verständlich, daß — im Gegensatz zum Verhalten des N_2-Moleküls — auch eine Zerlegung in ein normales Atom ein Ion und ein Elektron häufig eintritt.

§ 5. Halogene.

Bei den Halogenmolekülen sind in den Absorptionsspektren Bandenkonvergenzstellen im sichtbaren Spektralgebiet vorhanden, deren Lage für Cl_2, Br_2, J_2 aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen ist.

Gas	Bandenkonvergenz	Thermische Dissoziationsarbeit	Theoretische Termdifferenz $2\,^2P_2 - 2\,^2P_1$
Cl_2	λ 4995 Å[2]) = 2,469 Volt	57 ± 2 kcal[3])	0,9 Volt
Br_2	λ 5107 Å[2]) = 2,415 „	46,2 „ [4])	0,5 „
J_2	λ 4785 Å[1]) = 2,577 „	34,5 „ [4])	0,1 „

Gemäß dem in § 1 dieses Kapitels Gesagten wird man zu der Annahme geführt, daß bei Bestrahlung mit Licht der Bandenkonvergenzstelle eine Dissoziation in ein normales und ein in einem angeregten Zustand befindliches Atom hervorgerufen wird; als Anregungszustand kommt nur der metastabile $^2P_1$-Term in Frage (vgl.

---

[1]) Mecke, R.: Ann. d. Phys. Bd. 71, S. 104. 1923. Pringsheim, P.: ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 130. 1921.

[2]) Nach einer Göttinger Dissertation von Kuhn, die noch nicht publiziert ist.

[3]) Wohl u. Kadow: ZS. f. phys. Chem. Bd. 118, S. 460. 1925.

[4]) Bodenstein, M.: ZS. f. Elektrochem. Bd. 22, S. 338. 1915.

Kap. III § 11 S. 155). Daher sind in der Tabelle die thermisch bestimmten Dissoziationsarbeiten und die nach dem auf S. 156 angegebenen Verfahren berechneten angeführten Werte der Termaufspaltung angegeben. Ihre Summe stimmt innerhalb der zu erwartenden Genauigkeit mit den Zahlenwerten der zweiten Spalte überein. Die der Berechnung zugrunde liegende Hypothese wird stark gestützt durch die von Dymond[1]) gefundene Tatsache, daß die Möglichkeit Molekülfluorescenz anzuregen beim Jod jäh bei Überschreiten der Bandenkonvergenzstelle aufhört. Zwischen $\lambda = 2000$ Å und 1849 Å ist ein zweites Absorptionsspektrum des molekularen Jods gelegen, das ultraviolette Molekülfluoreszenz ergibt[2])[3]). Bei Chlor ist eine Fluorescenz im sichtbaren Spektralgebiet bisher vergeblich gesucht, bei Brom findet Wood eine ganz schwache Andeutung. Die Absorption dieser Gase ist im sichtbaren viel schwächer als die des Jods, sie beginnt nicht sehr weit vor der Bandenkonvergenz und wird nach kürzeren Wellenlängen zu wesentlich stärker[4]) (beim Jod ist die stärkste Absorption eben hinter der Bandenkonvergenzstelle gelegen). Im ferneren Ultraviolett sind die Absorptionsspektren von Brom und Chlor noch nicht näher untersucht. Man wird danach für Elektronenstoßversuche aus dem Spektrum hauptsächlich auf zwei Anregungsgebiete zu schließen haben, die dem sichtbaren und dem (beim Jod gefundenen, beim Chlor und Brom aus Analogiegründen vermuteten) ultravioletten Absorptionsgebiet entsprechen. Da für die im Sichtbaren gelegene Absorption die Stärke im Kontinuum nicht weit hinter der Bandenkonvergenzstelle am größten ist, so wird man bei Voltwerten, die etwa der Bandenkonvergenz entsprechen, die

[1]) Dymond, E. G.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 553. 1925. Vgl. auch Wolf, K. L.: ZS. f. Phys. Bd. 35, S. 490. 1926.

[2]) McLennan, J. C.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 88, S. 289. 1913; Bd. 91, S. 23. 1915.

[3]) Oldenberg, O.: ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 1. 1923; Bd. 25, S. 136. 1924.

[4]) Halban, H. v. u. Siedentopf, K.: ZS. f. Phys. Chem. Bd. 103, S. 71. 1922.

Zusatz bei der Korrektur: Turner, L. A.: Phys. Rev. Bd. 27, S. 397. 1926 hat die Bogenspektren der Halogenatome untersucht und die Termdifferenz $2\,^2P_2 - 2\,^2P_1$ empirisch festgestellt. Seine Werte sind in der obigen Reihenfolge: 0,937 Volt, 0,454 Volt und 0,109 Volt. Setzt man diese Werte, die mit den vorausberechneten gut übereinstimmen, in die Rechnung ein, so erhält man die nur aus optischen Daten berechneten Dissoziationsarbeiten: 35.3 kcal für J_2; 45,2 kcal für Br_2; 56,9 kcal für Cl_2.

erste stärkere Anregungsspannung erwarten; diese Anregung sollte mit Dissoziation der Moleküle einhergehen. Mit dieser Erwartung stimmt gut überein die von Foote und Mohler am Jod gefundene Anregungsspannung von 2,3 Volt und die von diesen Autoren nur in Form eines kurzen Referates veröffentlichte spektroskopische Beobachtung, daß mit wachsender Elektronengeschwindigkeit zuerst die sichtbaren, dann die ultravioletten Banden erscheinen. Ionisation mit gleichzeitig starkem Auftreten von Jodatomlinien beobachten sie von 10,5 Volt an. Letzteres spricht für die Entstehung von viel freien Atomen durch den Elektronenstoß.

	Anregung	Ionisierung	Höhere Potentiale
J_2	2,3[1] (Erzeugung sichtbarer Banden)	$10{,}1 \pm 0{,}5$[1] (Linienspektrum) 10,0[2] 9,4[3]	21[1] (zweites Liniensp. keine Zunahme der Ionis.) 52[1]
Br_2		10,0[4] 12,8[2] 11,3[5]	
Cl_2		8,2[4] 13,2[2]	

Eine Zusammenstellung der für Jodmoleküle gefundenen Werte findet sich in der Tabelle; die Werte von Foote und Mohler dürften die zuverlässigsten sein. Die interessanten Beobachtungen von Smyth und Compton, die ebenfalls sehr dafür sprechen, daß mit Anregung und Ionisation beim Jod oft Dissoziation verbunden ist, sind schon auf S. 156 bei Besprechung der Resultate, die an Atomen gewonnen sind, näher erwähnt.

Chlor und Brom sind durch Elektronenstoß viel weniger untersucht als Jod. Die hier erhaltenen Resultate sind gleichfalls in der Tabelle zusammengestellt.

Über Fluor sind uns keine Untersuchungen bekannt. Insgesamt dürfen die Werte für die Halogene nicht als genau angesehen

[1]) Mohler, F. L. u. Foote, P. D.: Bur. of Stand. Nr. 400. 1920. Phys. Rev. Bd. 21, S. 382. 1923.

[2]) Mackay, C. A.: Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.

[3]) Smyth, H. D. u. Compton, K. T.: Phys. Rev. Bd. 16, S. 501. 1920.

[4]) Hughes, A. L. u. Dixon, A. A.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 495. 1917.

[5]) Nach Mohler (unveröffentlicht).

werden, da wegen der Elektronenaffinität der Gase große Schwierigkeiten der Messung bestehen. Weitere Untersuchungen hierüber, sowie über Emissionsabsorptions- und Fluorescenzspektra sind notwendig, um die Zusammenhänge zu klären.

Weitere Literatur: Noyes, A. W.: J. Am. Chem. Soc. Bd. 45, S. 1192. 1923. Found, C. G.: Phys. Rev. Bd. 16, S. 41. 1920. Duffendack, O. S.: Phys. Rev. Bd. 20, S. 665. 1922.

§ 6. Heteropolare Moleküle.

Die von Kossel[1]), Lewis und z. T. Langmuir theoretisch untersuchten und mit zahlreichen Beispielen belegten *heteropolaren* Moleküle stimmen mit den oben als unechte homöopolare Verbindungen bezeichneten darin überein, daß jedes Elektron nur um einen der Kerne, nicht um beide gemeinsam kreist. Dabei ist jedoch die Anzahl der zu jedem der Kerne gehörigen Elektronen nicht gleich der des normalen Atoms; das Molekül ist nicht eine Zusammenlagerung von zwei Atomen, sondern (im zweiatomigen Fall) von einem positiven und einem negativen *Ion*, die sich hauptsächlich durch elektrostatische Anziehung zusammen halten. Daneben kann freilich auch hier die wechselseitige Polarisation der Ionen eine wesentliche Rolle spielen, sowohl für die Energie als auch für die Gestalt insbesondere von solchen heteropolaren Molekülen, die mehr als zwei Atome enthalten[2]). Die meisten Verbindungen dieser Art zerfallen in die Ionen, wenn sie z. B. in Wasser gelöst werden und bilden im festen Zustande Kristallgitter, in denen die einzelnen Ionen als Elementarbestandteile auftreten, während eine paarweise Zusammenfassung eines positiven und eines negativen Ions zu einem Molekül nicht mehr besteht; zu den bekanntesten Beispielen gehören die Alkalihalogene. Jedoch können auch Molekülgitter auftreten, wie etwa bei den Wasserstoff- oder Silberhalogeniden[3]), wenn die Polarisation der Ionen stark ist. Diese Tatsachen sind von Hund[4]) theoretisch verständlich gemacht.

[1]) Kossel, W.: Ann. d. Physik Bd. 49, S. 229. 1916.

[2]) Born, M. u. Heisenberg, W.: ZS. f. Phys. Bd. 23, S. 388. 1924. Heisenberg, W.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 196. 1924. Kornfeld, H.: ZS. f. Phys. Bd. 26, S. 205. 1924. Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 31, S. 81. 1925; Bd. 32, S. 1. 1925.

[3]) Bezüglich d. Bindungsart d. Wasserstoff-Halogenide vgl. auch Kap. VII.

[4]) Hund, F.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 833. 1925.

Man wird eine heteropolare Bindung zwischen zwei Atomen besonders dann erwarten, wenn einem Atom mit kleiner Ionisierungsspannung ein anderes gegenübersteht, welches eine *Elektronen*affinität besitzt. Daß insbesondere die Halogenatome eine starke Elektronenaffinität besitzen, ist nach KOSSEL daraus zu verstehen, daß die einwertig negativen Ionen F^-, Cl^-, Br^-, J^- in ihrer Elektronenanordnung gerade die energetisch so stabile Edelgasform besitzen. Qualitativ zeigt sich die Elektronenaffinität darin, daß nur wenige freie Elektronen in einer Chlorflamme hoher Temperatur auftreten[1]); nach der SAHAschen Formel (vgl. Kap. IV § 2) sollte eine exakte Bestimmung der Elektronenaffinität aus Untersuchungen der Flammenleitung bei höheren Temperaturen möglich sein. Weitere qualitative Beweise der Elektronenaffinität der Halogene ergeben sich aus zahlreichen Tatsachen; erwähnt sei das Vorwiegen der negativen Halogenionen in den Kanalstrahlen, die geringe Beweglichkeit negativer Ionen in Chlor, die hohe Durchschlagsfestigkeit der Gase, welche freie oder gebundene Halogene enthalten, der starke Einfluß kleiner Verunreinigungen durch Halogene auf die Entladungsspannungen.

Quantitative Bestimmungen können ferner aus optischen Untersuchungen gewonnen werden. Bei der Anlagerung eines freien Elektrons an ein Halogenatom wird, wenn keine Störungen etwa durch Dreierstöße eintreten, die freiwerdende kinetische und potentielle Energie durch Strahlung verausgabt werden; man muß danach ähnlich wie bei der Vereinigung von Elektronen und positiven Ionen ein kontinuierliches Spektrum erwarten, dessen Frequenzen beliebige Werte besitzen oberhalb einer kleinsten Frequenz, deren $h\nu$ gleich der bei der Anlagerung frei werdenden potentiellen Energie, also gleich der Elektronenaffinität ist. Kontinuierliche oder anfangs als kontinuierlich angesehene Emissionsspektren der Halogene sind für diese Elektronenaffinitätsspektren gehalten worden, doch haben sich diese Deutungen als unrichtig erwiesen[2]). E. v. ANGERER und A. MÜLLER unter-

[1]) FRANCK, J. und PRINGSHEIM, P.: Ber. d. Dtsch. Phys. Ges.; Phys. Rev.

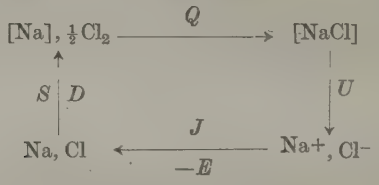
[2]) Literatur: STEUBING, W.: Ann. d. Physik Bd. 64, S. 673. 1921; ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 159. 1925. FRANCK, J.: ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 428. 1921. ANGERER, E. v.: ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 167. 1922. GERLACH, W. u. GROMANN, E.: ZS. f. Phys. Bd. 18, S. 239. 1923; Naturwiss. Bd. 13, S. 608. 1925. OLDEN-

suchten kürzlich die Absorption der Dämpfe von Alkalihalogenen, die in merklichem Betrage thermisch dissoziiert und ionisiert waren. Sie fanden in der Tat in mehreren Fällen ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, das sich von einer allerdings wenig scharfen Grenze aus nach kurzen Wellenlängen hin erstreckt und welches als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet wird. In einer vorläufigen Mitteilung[1]) geben sie folgende Zahlen für die Grenzen:

	KF	NaCl	CsCl	KBr	CsBr	KJ
Å.-E.	3030	3280	3170	3590	3490	3980
Cal.	94,0	86,6	89,6	79,1	81,3	71,3

Wegen der Unschärfe der Grenze liegen die Werte vorläufig nur bis auf etwa $\pm$ 1,5 Cal. pro Mol fest. Eine Sicherheit dafür, daß es sich hier um Elektronenaffinitätspektren handelt, besteht noch nicht. Weitere Untersuchungen über Absorptionsspektren der Salze werden die Entscheidung bringen müssen.

Theoretisch können nach Born, Haber und Fajans[2]) Zusammenhänge zwischen den Elektronenaffinitäten und anderen experimentell bestimmbaren Größen abgeleitet werden. Wir betrachten einen Kreisprozeß, dargestellt durch



Das heißt: Wir gehen aus von einzelnen Ionen Na^+, Cl^-; indem wir aus ihnen einzelne neutrale Atome bilden, gewinnen wir die *Ionisierungsarbeit J* des Na und verlieren die *Elektronenaffinität E*; beim Übergang zum festen [Na] und zum Cl_2-Gas gewinnen wir weiter die *Sublimationswärme S* des Na und die *Dissoziationswärme D* des Cl_2; beim Übergang zum festen NaCl-Satz endlich

berg, O.: ZS. f. Phys. Bd.25, S.136. 1924. Ludlam, E. B.: Faraday Trans. 1926; Ludlam, B. E. u. West: Proc. R. S. Edin. Bd. 44, S. 185. 1924.

[1]) Angerer, E. v. u. Müller, A.: Phys. ZS. Bd. 26, S. 643. 1925.

[2]) Vgl. die Darstellung bei Born, M.: Enzyklop. d. math. Wiss.

noch die *Bildungswärme* Q. Endlich muß eine Energie U aufgewandt werden, um das Kristallgitter des NaCl wieder in die einzelnen Ionen Na^+, Cl^- zu zerlegen. Diese Energie kann aus der Bornschen Gittertheorie berechnet werden. Sind also J, S, D, Q bekannt, so kann E berechnet werden. Born findet aus den zugrunde gelegten Zahlen[1]) die Elektronenaffinitäten

$$E_{Cl} = 86, \quad E_{Br} = 86, \quad E_J = 79 \text{ kcal}.$$

M. Born und E. Bormann[2]) berechneten die Elektronenaffinität des S-Atoms, d. h. die zur Abtrennung *zweier* Elektronen vom *doppelt negativen* S^{--} nötige Arbeit aus der theoretisch bestimmten Gitterenergie der Zinkblende ZnS. Das Ergebnis ist nach einer von Born und Gerlach[3]) angebrachten Verbesserung $E_S = 45$ kcal. Eine Korrektion muß diese Zahl insofern erfahren, als der dabei angenommene Wert von 159000 für den $1\,^2S$-Term des Zn^+ durch 144890 ersetzt werden muß (vgl. Kap. III § 5 S. 141).

Bei den heteropolaren Molekülen können auch Quantensprünge der Kernbewegung *allein* ohne gleichzeitigen Elektronensprung durch Strahlung veranlaßt werden, da die Relativbewegung der Ionen eine Schwingung des elektrischen Moments des Moleküls bedeutet. Eine Auflösung der durchweg im Ultrarot liegenden Rotationsschwingungsbanden in einzelne Bandenlinien ist übrigens nur bei kleinem Trägheitsmoment des Moleküls möglich, wie aus dem schon oben erläuterten Ausdruck $E = \frac{h^2}{8\pi J} j(j+1)$ für die Rotationsenergie sogleich verständlich ist. Hinreichend kleine Trägheitsmomente finden sich nur bei solchen Verbindungen, die außer einem einzigen schweren Atom nur ein bzw. mehrere Wasserstoffatome enthalten, z. B. HCl oder H_2O.

In diesen Banden treten Sprünge der Schwingungsquantenzahl um mehr als 1 nur bei *anharmonischer* Kernschwingung auf, da hier korrespondenzmäßig die Auswahlregeln des elektrischen Oszillators gelten. Die Kernschwingung vieler heteropolarer Moleküle ist bei nicht zu großen Schwingungsquantenzahlen, wie

---

[1]) Vgl. die diesbezüglichen Angaben bei Born, M.: a. a. O.

[2]) Born, M. u. Bormann, E.: ZS. f. Phys. Bd. 1, S. 250. 1920.

[3]) Born, M. u. Gerlach, W.: ZS. f. Phys. Bd. 5, S. 433. 1921.

die Erfahrung zeigt, in der Tat mit großer Annäherung harmonisch. Doch finden sich in manchen Fällen auch sogenannte *Oberbanden* geringerer Intensität, bei denen die Schwingungsquantenzahl um etwas größere Schritte springt. Naturgemäß wird die Anharmonizität der Kernschwingung zunehmen mit wachsender Schwingungsamplitude; bei großen Schwingungsquantenzahlen werden also auch erhebliche Änderungen der Schwingungsquantenzahl in einem einzigen Quantensprung möglich sein. Im Anschluß daran wird man erwarten, daß von stark schwingenden Zuständen aus auch eine völlige Zertrennung des Moleküls in zwei Ionen durch Lichtabsorption ohne Elektronensprung möglich ist und umgekehrt eine unter Ausstrahlung eintretende Vereinigung zweier Ionen zu einem stark schwingenden Molekül ohne Elektronensprung vorkommen kann. Dagegen sollte eine lichtelektrische Dissoziation vom Grundzustand aus ohne Elektronensprung unmöglich sein. Schon oben hatten wir erläutert, daß in Banden mit Elektronensprung die einfachen Auswahlregeln des elektrischen Oszillators für die Kernschwingung nicht gelten, sondern daß auch bei harmonischer Kernschwingung größere Änderungen der Schwingungsquantenzahl möglich sind. Man wird danach auch eine lichtelektrische Dissoziation eines im Normalzustand befindlichen heteropolaren Moleküls in ein normales und ein angeregtes Ion für möglich halten.

Banden mit Elektronensprung sind bei den Halogeniden von Wasserstoff, Silber und Alkalien bislang nicht bekannt; dagegen sind sie z. B. bei den Cu-Halogeniden zu finden. Mulliken[1]) schließt, daß in den fraglichen Spektren das angeregte Elektron nicht dem Halogenion, sondern dem Cu^+ angehört; die Abwesenheit leicht anregbarer Elektronen bzw. eines Elektrons überhaupt in den einfach positiven Ionen von H, Ag und den Alkalien erklärt dann, daß entsprechende Spektren bei HCl nicht, bei AgCl, NaCl, . . . erst sehr weit im Ultraviolett vorhanden sein können[2]). Auch das Fehlen von Verbindungen $NaCl_2$, $AgCl_2$, . . . entsprechend $CuCl_2$ wird man mit der schwereren Anregbarkeit der Na^+- und

[1]) Mulliken, R. J.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 561. 1925.

[2]) Mulliken ist der Meinung, daß z. B. auch bei NaCl *kein* entsprechendes Spektrum vorhanden sei. Das Molekül soll nicht imstande sein, eine Elektronenanregungsenergie größer als die Dissoziationsenergie aufzunehmen. Diese Annahme halten wir für unwahrscheinlich.

Ag^+-Elektronen gegenüber denen des Cu^+ in Verbindung bringen. Die Bandenspektren der Erdalkalihalogene gehören nach MULLIKEN wahrscheinlich nicht den Verbindungen vom Typus $MgCl_2$ an, sondern solchen vom Typus MgCl.

Wird ein Elektron des Cl^- im NaCl-Molekül angeregt, so wird man eine *Lockerung* der Bindung zwischen den beiden Ionen im Molekül erwarten, da im Grenzfall unendlich hoher Anregung (Ionisierung) das Cl^- in ein neutrales Atom verwandelt wird, welches wesentlich lockerer an das Na^+ gebunden sein wird. (Entsprechend ist bei Anregung bzw. Ionisierung des Na^+ eine Verfestigung der Bindung zu erwarten.) Der zur Durchführung dieser Lockerung nötige Energieaufwand wird eine ziemliche Größe der Anregungsenergie des Cl^- im NaCl bedingen; man kann erwarten, daß im Ultraviolett ein mit diesen Anregungen zusammenhängendes Spektrum vorhanden ist.

Die oben schon erwähnte Verbindung MgCl bildet ein Beispiel einer allgemeineren Klasse chemisch ungesättigter zweiatomiger Moleküle, die als *Moleküle mit einem Valenzelektron* bezeichnet werden können. Weitere Beispiele dafür sind BeF, BO, CO^+, CN, N_2^+; MgF, AlO, SiN; CaCl, SrBr usw. Die Spektren dieser Moleküle scheinen durchgehende Ähnlichkeiten zu besitzen, die von MULLIKEN[1]), MECKE[2]) und BIRGE[3]) bemerkt und erörtert sind; auch ist versucht worden, ihre Elektronenterme in Analogie zu den tiefsten Termen der Alkalispektren zu deuten[4]). Wieweit diese Verbindungen als heteropolare Bindungen in dem oben definierten Sinne angesehen werden dürfen — wonach bei heteropolarer Bindung jedes Elektron sich um nur einen Kern bewegt — scheint noch nicht endgültig geklärt zu sein. Es sprechen jedoch Tatsachen dafür, daß bei mehreren dieser Verbindungen zumindest das Valenzelektron *beide* Kerne umkreist. Der Umstand, daß in der Reihe BeF, BO, CO^+, CN, N_2^+ die Anzahl der außerhalb der *K*-Schalen der beiden Teile des Moleküls befindlichen Elektronen gerade $9 = 8 + 1$ ist, hat ferner MULLIKEN zu der Vorstellung geführt, daß die acht Elektronen eine gemeinsame

[1]) MULLIKEN, R. J.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 561. 1925.
[2]) MECKE, R.: Naturwiss. Bd. 13. S. 755. 1925.
[3]) BIRGE, R. T.: Nature 8. Aug. d. 1925.
[4]) Vgl. dazu außer den in Anm. 1 bis 3 genannten Arbeiten: HUND, F.: ZS. f. Phys. Bd. 36, S. 657. 1926 und die dort genannte Literatur.

L-Schale um die beiden Kerne bilden. Ob diese Auffassung das Richtige trifft, werden erst weitere Untersuchungen entscheiden können; für wahrscheinlich halten wir sie vorläufig nicht. Was endlich die Einwirkungen stoßender Elektronen auf heteropolare Moleküle betrifft, so wird man auch hier eine Ähnlichkeit mit den Einwirkungen des Lichtes erwarten, derart, daß Quantensprünge mit um so geringer Wahrscheinlichkeit angeregt werden, je mehr sie den beim Licht geltenden Auswahlregeln widersprechen. Insbesondere wird man erwarten dürfen, daß Zerlegungen in Ionen ohne Quantensprung in der Elektronenkonfiguration eines Ions durch Elektronenstöße nur bei stark schwingenden Molekülen größere Wahrscheinlichkeit besitzen; bei unangeregten heteropolaren Molekülen wird man deshalb vielleicht erwarten dürfen, daß nicht eine Zerlegung in unangeregte Ionen, sondern nur in ein unangeregtes und ein angeregtes Ion (bzw. zwei angeregte Ionen) mit merklicher Wahrscheinlichkeit vorkommen wird.

Experimentell wurden von Knipping[1]) und Makay[2]) Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe bestimmt, die in der Tabelle zusammengestellt sind. Es wurde ursprünglich angenommen, daß bei diesen Spannungen eine Zerlegung in einen Wasserstoffkern und ein negatives Halogenion einträte — was jedoch nach den soeben gemachten theoretischen Bemerkungen ausgeschlossen sein sollte. Eine neuere Arbeit von Mohler[3]) scheint im Einklang mit den theoretischen Erwägungen jene Annahmen zu widerlegen. Mohler umgab den Raum, in welchen die Elektronen ihre Zusammenstöße machen, mit einer zylinderförmigen Elektrode. Auf diese konnten bei Anbringung eines geeigneten Potentials nach Belieben entweder die positiven oder die negativen bei den Zusammenstößen gebildeten Ionen gezogen werden; die leichten

Ionisierungsspannungen der Halogenwasserstoffe.

	Knipping[1])	Mackay[2])
HCl	14,4	13,8
HBr	13,8	13,2
HJ	13,4	12,8

[1]) Knipping, P.: ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 328. 1921.

[2]) Mackay, C. A.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923; Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.

[3]) Mohler, F. L.: Phys. Rev. Bd. 26, S. 614. 1925.

negativen Elektronen wurden durch ein parallel zur Zylinderachse gelegtes Magnetfeld vom Zylinder zurückgehalten. Es zeigte sich bei Hg, $HgCl_2$, HCl, J_2, daß bei hinreichend geringer Stromdichte des Primärstromes sehr viel weniger negative Ionen als positive gebildet wurden, daß also der Primärprozeß beim Stoß nicht ein Zerfall des Moleküls in Ionen ist, sondern daß etwaige negative Ionen erst durch Anlagerung von Elektronen an neutrale Gebilde entstehen. Bei stärkerem Primärstrom konnte ein verhältnismäßig stärkerer negativer Strom auf die zylinderförmige Elektrode erzielt werden, der besonders bei Überschreitung gewisser Werte der Elektronengeschwindigkeit stark wird. Es sind dies die Elektronengeschwindigkeiten

Hg: 10,4 Volt; $HgCl_2$: 4,0; 12,1 Volt; HCl: 6,5; 13,8 Volt
J_2: 2,4; 4,6; 8,4; 10,0 Volt.

Es sind, wie man an den Zahlen für Hg und J_2 sieht, kritische Potentiale des betreffenden Dampfes; Mohler nimmt an, daß der negative Strom zur zylinderförmigen Elektrode stets aus negativen Ionen besteht, die gerade dann besonders häufig gebildet werden können, wenn infolge unelastischer Stöße sehr langsame Elektronen entstehen. Vielleicht wird man glauben dürfen, daß durch kombinierte Effekte (mehrmalige Zusammenstöße mit Atomen oder Molekülen) bei größerer Stromdichte auch ein gewisser Bruchteil der Elektronen den Zylinder erreichen kann; die Abhängigkeit dieses negativen Stromes von der Elektronengeschwindigkeit könnte z. T. auch durch Raumladungseffekte bedingt sein, Wir möchten insbesondere vorläufig glauben, daß bei Hg eine Bildung negativer Ionen nicht in Frage kommt.

Kondratjeff und Semenoff[1]), die in einer früheren Arbeit nach ähnlicher Methode wie Smyth eine Untersuchung von Stoßionisierung in $HgCl_2$ und HgJ_2 mit e/m-Bestimmungen verbunden haben, schlossen auf Primärakte, bei denen das Molekül in Ionen zerfällt, weil negative Cl oder J-Ionen erst von einem kritischen Potential (etwa 11 Volt) an zu erhalten waren. Nach den Ergebnissen von Mohler kann diese Schlußfolgerung jedoch wohl nicht mehr aufrechterhalten werden.

Thermochemischen Überlegungen, welche auf der Annahme beruhten, daß die experimentell bestimmten Ionisierungsspan-

[1]) Kondratjeff, V. u. Semenoff, N.: ZS. f. Phys. Bd. 22, S. 1. 1924.

nungen von HCl, HBr, HJ der Zerlegungsarbeit in Ionen entsprächen, ist nunmehr die Grundlage entzogen. KEMBLE[1]) hat neuerdings durch eine Extrapolation aus spektroskopischen Daten (ultrarotes Absorptionsspektrum), die zur Zerlegung $HCl \rightarrow H^+,Cl$ nötige Arbeit zu 10,93 Volt berechnet.

Kritische Potentiale mehratomiger Moleküle.

Verbindung	Anregung	Ionisierung
CH_4		9,5[2])
C_2H_2		9,9[2])
C_2H_4		9,9[2])
C_2H_6		10,0[2])
C_3H_6	6,0	9,6[3])
C_7H_8	6,2 ± 0,2	8,5 ± 0,5[3])
C_8H_{10}	6,5	10,0[3])
$CHCl_3$	6,5	11,5[3])
$C_4H_{10}O$	6,6; 8,1	13,6[3])
CO	6,2; (7,2)	(10,1); 14,3[4])
	7,2[1])	14,1; 15,6[5])
CO_2	10,0[1])	14,3[5])
HCN		14,8[6])
$Zn(C_2H_5)_2$		12[4])
H_2O	(7,6)	(13)[4])
		13,2[5])
H_2S		10,4[5])
		(9,3)[2])
NH_3		11,1[5])
NO		9,4[5])
		9,3[2])
$HgCl_2$		12,1[4])
$ZnCl_2$		12,9[4])
Schwefel	4,8	12,2[7])
Phosphor	5,8	13,3[7])

Anhangweise muß noch erwähnt werden, daß auch für mehratomige Moleküle eine Reihe von Bestimmungen kritischer Potentiale vorliegen. Eine Beurteilung der Zuverlässigkeit der Ergeb-

[1]) KEMBLE, E. C.: J. Opt. Soc. Am. Bd. 12, S. 1. 1926.
[2]) HUGHES, A. L. u. DIXON, A. A.: Phys. Rev. Bd. 10, S. 495. 1917.
[3]) BOUCHER, P. E.: Phys. Rev. Bd. 19, S. 189. 1922.
[4]) FOOTE, P. D. u. MOHLER, F. L.: Phys. Rev. Bd. 17, S. 394. 1921.
[5]) MACKAY, C. A.: Phil. Mag. Bd. 46, S. 828. 1923; Phys. Rev. Bd. 24, S. 319. 1924.
[6]) KNIPPING, P.: ZS. f. Phys. Bd. 7, S. 328. 1921.
[7]) MOHLER, F. L. u. FOOTE, P. D.: Scient. Pap. Bur. of Stand Nr. 400. 1920.

nisse ist nicht möglich wegen des Fehlens vergleichbarer Angaben. Wir geben eine Tabelle verschiedener kritischer Potentiale nach dem Bericht von Compton und Mohler sowie einige weitere Literatur. Auch Angaben über die zweiatomigen Moleküle CO, NO sind in die Tabelle eingefügt. Die Spektren dieser beiden Moleküle konnten in letzter Zeit erfolgreich analysiert werden[1]; eine Prüfung des Termschemas durch Elektronenstoßversuche wird jedoch wohl nur bei gleichzeitiger spektroskopischer Beobachtung möglich sein, wie sie beim N_2 ausgeführt ist.

Achtes Kapitel.

Verknüpfung von Quantensprüngen mit chemischen Reaktionen.

Faßt man die Resultate der Untersuchungen über Anregung von Quantensprüngen durch Zusammenstöße, die in den vorhergehenden Kapiteln darzustellen versucht wurden, zu einem Gesamtergebnis zusammen, so läßt sich dieses etwa folgendermaßen aussprechen: Die bei Zusammenstößen atomarer Gebilde auftretenden Prozesse sind beherrscht durch die Gesetzmäßigkeiten der Quantentheorie. Vor und nach einem Stoß bestehen Quantenzustände der Stoßpartner, die bis auf Größen zweiter Ordnung (Strahlungswiderstand) scharf definiert sind. Ob ein Stoß einen Quantenübergang hervorruft, welcher Art dieser ist, ja sogar ob ein Stoß überhaupt stattfindet (Stoßquerschnitt) hängt von quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten ab, deren Gesetzmäßigkeiten bisher nur in groben Umrissen bekannt sind. Immer aber gilt für den gesamten Stoßprozeß der Energie- und Impulssatz (wobei Energie und Impuls der evtl. auftretenden Strahlungsprozesse mit zu zählen sind).

Diese allgemeinen Gesetzmäßigkeiten können keine Änderung erfahren, wenn bei den Zusammenstößen atomarer Gebilde chemische Reaktionen eintreten. Wir bringen daher einige allgemeine Anwendungen auf chemische Fragen und einige einfache Beispiele, die zur Ergänzung der schon im Kap. 6 besprochenen Zusammenhänge dienen mögen. Ein näheres Eingehen auf rein chemische Fragen müssen wir uns aus naheliegenden Gründen versagen.

[1]) Vgl. Johnson, R. C.: Nature Bd. 117, S. 376. 1926. (CO); (NO).

§ 1. Bemerkungen zur Photochemie.

In den vorhergehenden Kapiteln ist gezeigt, daß wir bei quantenhafter Energieübertragung durch Lichtabsorption und durch Elektronenstoß auf Moleküle zwei Fälle zu unterscheiden haben. Im ersten Falle, der der allgemeinste ist, bilden sich angeregte Moleküle, die ohne weitere Störungen meist nicht in ihre Bestandteile zerfallen können, selbst wenn die Anregungsenergie die Dissoziationsarbeit um ein Mehrfaches übersteigt. Die aufgenommene Energie wird vielmehr, wenn Störungen nicht vorliegen, in Form von Fluoreszenzlicht wieder ausgestrahlt, so daß schließlich wieder unangeregte Moleküle vorhanden sind. Ein Übergang eines angeregten Moleküls unter Ausstrahlung in zwei normale Atome (siehe Wasserstoff) gehört zu den Seltenheiten. Er wird durch ein entsprechendes kontinuierliches *Emissionsspektrum* angezeigt.

Im zweiten Falle kann durch Lichtabsorption und Elektronenstoß in einem Elementarakte eine Dissoziation eines Moleküls in ein angeregtes und ein normales Atom oder auch in Ionen und Elektronen hervorgerufen werden. Offenbar ist ein solcher Primärprozeß nur dann möglich, wenn das *Absorptionsspektrum* des Moleküls ein kontinuierliches Gebiet enthält, innerhalb dessen Frequenzen des eingestrahlten Lichtes liegen. Besteht dagegen das Absorptionsspektrum im Frequenzgebiet des eingestrahlten Lichtes nur aus diskreten Banden, so kommt nur eine Bildung angeregter Moleküle als Primärprozeß in Frage. Photochemische Wirkungen sind, wenn der gewöhnlich vorkommende erstere Fall vorliegt, nur zu erwarten, wenn die angeregten Moleküle während der natürlichen Verweilzeit des Anregungszustandes Zusammenstöße machen können. Über verschiedene Möglichkeiten der Verwendung der Anregungsenergie bei Zusammenstößen angeregter Moleküle mit andern Atomen oder Molekülen ist in den vorhergehenden Kapiteln gesprochen worden. Zu diesen tritt die Verwendung der Energie zu chemischen Prozessen als weitere Möglichkeit hinzu. Im einfachsten Falle handelt es sich um photochemische Dissoziationsprozesse *der* Moleküle, die die Strahlung absorbiert haben. Enthält das angeregte Molekül eine innere Energie, die größer ist als die Dissoziationsarbeit, so kann ein Zusammenstoß mit einem beliebigen Atom oder Molekül den Prozeß des Umsatzes von Anregungs-

energie in Dissoziationsenergie hervorrufen. Da es hierbei darauf ankommt, die Energie, die sich hauptsächlich im Elektronensystem des angeregten Moleküls befindet, auf die Energie der Kerne zu übertragen, so kann man den Vorgang als einen Spezialfall eines Stoßes zweiter Art bezeichnen. Da jedoch neben diesem Vorgang auch die anderen Verwendungsmöglichkeiten von Anregungsenergie bestehen bleiben, so sollte man erwarten, daß die Ausbeute an dissoziierten Molekülen in diesem Falle kleiner ist, als die nach dem EINSTEINschen photochemischen Äquivalentgesetz berechnete. Erst wenn das aufgenommene Quant wesentlich größer ist als die Dissoziationsarbeit, sollte die Ausbeute der aus dem Äquivalentgesetz berechneten sich nähern, da trotz einer Energiedissipation noch genug Energie für die Dissoziation vorhanden bleibt. Da wir vorausgesetzt haben, daß die Anregungsenergie größer ist als die Dissoziationsenergie, so dienen die Stöße mit andern Atomen oder Molekülen nur zur Auslösung des Umsatzes der Anregungsenergie in Dissoziationsenergie, die Natur des Atoms oder Moleküls, mit dem das angeregte Molekül zusammenstößt, wird dabei für das Vorkommen des photochemischen Prozesses gleichgültig sein, wenn auch die Ausbeute an zersetzten Molekülen von der Art der Stoßpartner abhängig sein mag. Der Verlauf der Ausbeute an dissoziierten Molekülen, den man hiernach für ein Molekülgas erwarten sollte, das gerade im passenden Wellenlängenbereich Licht absorbiert, ist in der Kurve *2* der Abbildung 51 schematisch wiedergegeben, während bei strenger Gültigkeit des Äquivalentgesetzes eine Ausbeute sich ergeben würde, die durch die Kurve *1* angedeutet ist.

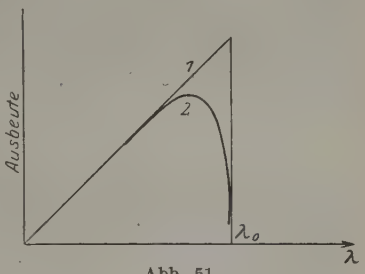


Abb. 51.

Hat ein angeregtes Molekül einen geringeren Betrag an Energie aufgenommen als der Dissoziationsarbeit entspricht, so kann ein Zusammenstoß eine Dissoziation des Moleküls in seine *freien* Atome nur hervorrufen, wenn der Fehlbetrag aus der thermischen Energie der Stoßpartner gedeckt wird. Eine Zerlegung des angeregten Moleküls unter gleichzeitiger Reaktion der Zerfalls-

produkte mit den Stoßpartnern ist natürlich ebenfalls möglich, wenn der zur Zerlegung fehlende Energiebetrag aus die Wärmetönung der chemischen Reaktion entnommen werden kann. Beispiele für die aufgezählten Fälle an photochemischen Dissoziationsprozessen lassen sich aus den grundlegenden Arbeiten von E. Warburg[1]) entnehmen, wobei es bisher manchmal im einzelnen als zweifelhaft gelten kann, unter welchen der aufgezählten Fälle man den jeweils beobachteten einzuordnen hat. Die Zersetzung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff, die nach Warburg bei Bestrahlung mit 0,2070 μ nur eine Ausbeute von $23^0/_0$ ergibt, gehört sicher (wie auch Warburg annimmt), zu den Fällen, bei denen die aufgenommene Energie kleiner ist als die Dissoziationsarbeit. Der Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff würde nach Warburg durch die Reaktion zustande kommen

$$NH_3^* + NH_3 = N_2 + 3\,H_2$$

Die Ozonbildung des Sauerstoffs bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 2070 Å möchten wir ebenfalls zu dieser Klasse rechnen. Da die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs, wie auf Kap. VI § 4, S. 273 ausgeführt, vermutlich > 7 Volt ist, so wäre sie größer als die Energie des aufgenommenen Quantes. Nach dieser Auffassung hätten wir als Reaktionsgleichung anzunehmen

$$O_2^* + O_2 = O_3 + O$$
$$O + O_2 = O_3.$$

Auffällig ist allerdings dabei, daß die Ausbeute in diesem Falle so sehr nahe an die nach dem Äquivalentgesetz zu erwartende herankommt. Bei Bestrahlung mit Licht der Linie 2537 Å sinkt, wie zu erwarten, die Ausbeute nach Warburg wesentlich unter den theoretischen Wert. Da hier nur geplant ist, zu zeigen, daß es möglich scheint, die Erfahrungen der Photochemie mit den sonst bei Anregungen von Quantensprüngen durch Stöße gewonnenen in Einklang zu bringen, so mögen die aufgezählten Fälle genügen als Beispiele für Prozesse, in denen der Primärakt die Bildung eines angeregten Moleküls darstellt und der photochemische (Dissoziations-)Prozeß erst bei Zusammenstößen auftritt. Er ist derjenige, der nach Aussage der Bandenspektren

[1]) Siehe z. B. die Zusammenfassung von Warburg, E.: Naturwiss. Bd. 12, S. 1058. 1924.

der häufigste zu sein scheint, so daß Stern und Volmer, die zuerst auf diese Zusammenhänge hingewiesen haben, ihn sogar für den einzig vorkommenden Fall halten.

Prinzipiell sehr ähnlich den besprochenen Vorgängen ist derjenige Fall, bei dem die Substanz, die den chemischen Umsatz erfährt, nicht selbst das Licht absorbiert. Die Energie, die zum Eintritt des chemischen Umsatzes benötigt wird, wird dann aus der Anregungsenergie fremder Atome oder Moleküle entnommen. Wesentlich ist nur, daß die gesamte zum Umsatz ausnutzbare Gesamtenergie der Stoßpartner größer als die zum chemischen Umsatz benötigte Energie ist. Man erhält in diesem Falle eine sensibilisierte photochemische Reaktion, die eine vollkommene Analogie zur sensibilisierten Fluoreszenz bildet. Beispiele hierfür bilden im festen Aggregatzustande die bekannten Resultate über Sensibilisierung photographischer Platten durch Farbstoffe[1]). (Auf die bekannte Sensibilisierung des Ozonzerfalls durch belichtetes Chlor von Weigert und Bonhöffer gehen wir weiter unten kurz ein, da sie uns nicht in die Klasse der photochemischen Prozesse zu gehören scheint, bei dem der physikalische Primärprozeß ein angeregtes Molekül oder Atom darstellt.) Ferner gehört hierher die photochemische Zersetzung von Wasserstoff, die durch Zusammenstöße mit Quecksilberatomen im 2 p_2-Zustand hervorgerufen wird[2]). Die angeregten Quecksilberatome übermitteln die Energie beim Zusammenstoß mit Wasserstoffmolekülen. Diese können zerfallen, da das vom Quecksilberatom absorbierte Quant größer ist als die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffs. Es ist aber auch hier nicht zu erwarten, daß die Anregungsenergie in jedem Falle zur Dissoziation des Wasserstoffs verbraucht wird, sondern sie kann auch aufgeteilt werden zwischen Translationsenergie des Quecksilberatoms und des Wasserstoffmoleküls und Schwingungs- und Rotationsenergie des Wasserstoffmoleküls, so daß neben H-Atomen stark schwingende H_2-Moleküle auftreten

[1]) Auch manche Fälle des Ausbleichens von Farbstoffen bei Aufbringung auf feste Unterlagen scheinen wesentlich sensibilisierte photochemische Prozesse zu sein. Der Farbstoff nimmt die Energie auf, leitet sie zur Unterlage, diese zersetzt sich und die Zersetzungsprodukte zerstören den Farbstoff.

[2]) Franck, J. u. Cario, G.: ZS. f. Phys. Bd. 11, S. 161. 1922. Senftleben, H.: ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 922. 1925.

werden. Ferner kann auch, wofür Compton und Turner[1]) Gründe beigebracht haben, eine Reaktion eintreten, die zur Bildung von Quecksilberhydrid und Wasserstoffatomen führt. Dieses von Cario und Franck zuerst studierte Beispiel läßt eine einfache Untersuchung unter vielerlei Bedingungen zu, da das Auftreten atomaren Wasserstoffs unter Benutzung der von Langmuir gegebenen Kriterien sich auch schon bei ganz kleinen Drucken quantitativ verfolgen läßt. Z. B. konnte gezeigt werden, daß die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenen Wasserstoffmoleküle proportional der Abnahme der Intensität der Resonanzfluorescenz des Quecksilbers mit wachsendem Wasserstoffdruck ist. L. A. Turner[2]) gelang es daher, die mittlere Lebensdauer des 2 p_2-Zustandes aus der Zahl der zersetzten Wasserstoffatome auszurechnen, in ähnlicher Weise, wie es aus der Auslöschung der Resonanzfluorescenz (siehe Kap. VI § 4) möglich ist. Die Sensibilisierung photochemischer Prozesse durch Quecksilberdampf bei Bestrahlung mit Licht der Linie 2537 Å ist neuerdings auf eine größere Zahl von Reaktionen ausgedehnt worden. Zu nennen sind hier die Arbeiten von Dikkinson[3]) und Mitchell[4]), die die Wasserbildung studiert haben, sowie die Arbeiten von Rideal und Hurst[5]), H. G. Taylor[6]) und A. L. Marshall[7]), die eine Zahl von komplizierteren Stoffen untersucht haben. Für unsere Betrachtungen scheint wesentlich, daß in der Arbeit von Mitchell bei niederem Wasserstoffdruck die Wasserstoffbildung sehr stark durch Zusatz von Argon abgeschwächt wird, während nach einer Göttinger Dissertation von Meyer (noch nicht erschienen) die Ausbeute des atomaren Wasserstoffs bei niederem Wasserstoffdruck durch Argonzusatz gerade vergrößert wird[8]). Letzteres scheint sich in gleicher

---

[1]) Compton, K. T. u. Turner, A. L.: Phil. Mag. Bd. 48, S. 360. 1924; Phys. Rev. Bd. 25, S. 606. 1925.

[2]) Turner, L. A.: Phys. Rev. Bd. 23, S. 464. 1924.

[3]) Dickinson, R. S.: Proc. Nat. Akad. Amer. Bd. 10, S. 409. 1924.

[4]) Mitchell: Proc. Nat. Akad. Amer. Bd. 11, S. 458. 1925.

[5]) Rideal und Hurst: Nature Bd. 116, S. 899. 1925.

[6]) Taylor: Trans. Farad. Soc. Bd. 21, S. 1. 1925.

[7]) Marshall, A. L.: Journ. Phys. Chem. Bd. 29, S. 1140. 1925.

[8]) Allerdings muß man dafür sorgen, daß der Diffusionsweg der gebildeten H-Atome nicht zu groß wird, da sonst Wiedervereinigung der H-Atome (unter Dreierstößen) eintritt, ehe die Atome an der Wand adsorbiert werden bzw. mit festem Metalloxyd reagieren können. In diesem

Weise wie die Verstärkung der sensibilisierten Fluorescenz durch die Überführung der Quecksilberatome aus dem 2^3P_0-Zustand in den 2^3P_1-Zustand zu erklären, während der von MITCHELL beobachtete Effekt dafür zu sprechen scheint, daß für die Wasserbildung nur der Prozentsatz an Wasserstoffmolekülen in Frage kommt, der durch Zusammenstöße mit angeregtem Quecksilber in starke Schwingungen versetzt ist oder bei dem Prozeß der Rückbildung aus Atomen zu Molekülen stark schwingt. Wenn auch die Häufigkeit der Entstehung solcher Moleküle ebenfalls durch Überführung von Hg-Atomen in den 2^3P_1-Zustand und die dadurch bedingte größere Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung auf den Wasserstoff zunimmt, so sinkt doch durch die Anwesenheit des Argons die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Wasserstoffmolekül noch seine Schwingung behält, bis es mit einem Sauerstoffmolekül zusammentrifft; es wird vielmehr bei weiteren Stößen mit Argonatomen seine Energie sehr schnell dissipieren. Man sollte daher aus diesen Arbeiten schließen dürfen, daß die sensibilisierte photochemische Dissoziation des Wasserstoffs mit einer Ausbeute verläuft, die kleiner ist als dem Äquivalentgesetz entspricht.

Wir wenden uns nunmehr zu Prozessen, bei denen eine photochemische Dissoziation in einem Elementarakt erfolgt. Für diese Prozesse muß, wenn nicht Folgereaktionen der Zersetzungsprodukte die Ausbeute wesentlich steigern — siehe z. B. die bekannten NERNSTschen Kettenreaktionen bei der HCl-Bildung —, das EINSTEINsche Äquivalentgesetz quantitativ gelten. Am eindeutigsten würde sich dieser Vorgang studieren lassen bei der Reaktion Molekül + $h\nu$ = Molekülion + Elektron, da hier die Sättigungsstromstärke die Zahl der primär gebildeten Elektronen zu ermitteln gestattet. Leider sind bei Gasen solche Versuche quantitativ noch nicht durchgeführt, dagegen hat sich das Äquivalentgesetz vollkommen bestätigt bei analogen Untersuchungen von GUDDEN und POHL[1]) über den lichtelektrischen Effekt, der im Innern von Kristallen ausgelöst wird. Für jedes absorbierte Quant läßt sich hier ein abgetrenntes Elektron nachweisen. Von den Fällen, in denen das Äquivalentgesetz sich auch

Falle beobachtet man dann eine *scheinbare* Verkleinerung der Ausbeute an *H*-Atomen bei Argonzusatz. Die Arbeit erscheint in der ZS. f. Phys.

[1]) GUDDEN, B. und POHL, R. und Mitarbeiter. Literatur siehe bei GYULAI: ZS. f. Phys. Bd. 32, S. 103. 1925.

bei photochemischen Prozessen vollkommen bestätigt hat, gehören einige mit Sicherheit in die Klasse, bei denen der photochemische Primärprozeß in einer Zersetzung eines Moleküls in einem einzigen Elementarakt stattfindet, wie es von WARBURG zuerst allgemein vermutet worden ist. Als Beispiel sind die Zersetzungen der Halogene von Brom und Chlor zu nennen, die im NERNSTschen Laboratorium von PUSCH und NODDACK studiert worden sind[1]). Die Wellenlängen, mit denen der Prozeß durchgeführt worden ist, gehören dem kontinuierlichen Absorptionsspektrum an, das sich an die Bandenkonvergenzstellen anschließt. Die primäre Reaktion würde im Falle des Broms zu schreiben sein $Br_2 + h\nu = Br + Br$ und ähnlich beim Chlor. Auch die oben erwähnte Sensibilisierung der Ozonzersetzung durch bestrahltes Chlor ist quantitativ von BONNHOEFER mit Licht ausgeführt, das im Elementarprozeß eine Dissoziation des Chlors hervorruft. Als ungewiß muß dagegen bisher die Einordnung der von WARBURG studierten photochemischen Zersetzung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bezeichnet werden, da die Struktur des Absorptionsspektrum noch nicht genügend studiert ist. Gerade in diesen beiden Fällen ist die Gültigkeit des photochemischen Äquivalentgesetzes vollkommen erwiesen, so daß diese Reaktionen als Schulbeispiele gelten. Um so wichtiger wird es sein, durch Untersuchung der Struktur der Absorptionsspektren festzustellen, ob in diesen Fällen primär angeregte Moleküle entstehen oder ob ein Zerfall in einem Elementarakte stattfindet[2]). Zu bedenken ist jedoch, daß die Halogenwasserstoffe nach der üblichen Auffassung zu den echten heteropolaren Verbindungen gerechnet werden. Der optische Nachweis des Zerfalls in einem Elementarakt würde somit entweder ihre Verweisung in die Klasse der unechten VAN DER WAALSschen Bindung bedingen, oder zeigen, daß im Gegensatz zu der im Kapitel VII erwähnten Hypothese auch echtgebundene Moleküle in einem Elementarakte durch Lichtabsorp

---

[1]) Literatur (auch für das Folgende) siehe bei WARBURG, E.: a. a. O.

[2]) Durch eine freundliche briefliche Nachricht des Herrn BONHOEFER erfahren wir, daß nach einer im Gange befindlichen Untersuchung von ihm und STEINER das Absorptionsspektrum des Bromwasserstoffs vollkommen kontinuierlich ist (von 3100 bis 2200 Å gleichmäßig in der Stärke ansteigend). Dieses Resultat spricht sehr für Dissoziation in einem Elementarakt.

tion zersetzt werden können. Eine Verknüpfung photochemischer Untersuchungen mit spektroskopischen Untersuchungen der Struktur der Absorptionsspektren, etwa in der von Victor Henri[1]) betriebenen Art, dürften berufen sein, die noch teilweise recht hypothetischen Auffassungen über die Natur des Primärprozesses wesentlich zu klären.

Schließlich seien noch einige Worte gesagt über die chemischen Prozesse, die in Analogie zu photochemischen durch Elektronenstoß verursacht werden. Für sie ist eine nähere Klassifizierung fürs erste noch nicht möglich. Meistens sind die Untersuchungen unter Benutzung elektrischer Entladungen durchgeführt. (Siehe z. B. die Arbeiten von Warburg und seinen Schülern über die Wirkung der Spitzenentladung und anderer Entladungsformen.) Untersuchungen über chemische Reaktionen durch Stöße von Elektronen mit genau bekannten Elektronengeschwindigkeiten sind bisher noch nicht häufig ausgeführt. Ihre Schwierigkeit besteht nicht nur in der Vermeidung der sekundären Prozesse, von denen in den vorangehenden Kapiteln gesprochen wurde, sondern hier kommen noch die oft sehr störenden chemischen Wirkungen der Elektronenquelle (bedingt durch den glühenden Draht oder durch ultraviolettes Licht) hinzu und umgekehrt wird auch durch chemische Prozesse die Emission der Elektronenquelle wesentlich verändert. Als Beispiel für solche Arbeiten sei auf die Untersuchung der Ammoniakbildung aus Stickstoff und Wasserstoff von Buch Andersen[2]) und Storch und Olson hingewiesen.

§ 2. Anregung von Lichtemission und Ionisation durch chemische Prozesse[3]).

Anregung von Lichtemission und Ionisation, zu denen die Reaktionswärme von Molekülen in statu nascendi die notwendige Energie liefert, sind thermodynamisch die Umkehrung der photo-

[1]) Henri, Victor: Structure des Molécules. Paris 1925.

[2]) Buch-Andersen, E.: ZS. f. Phys. Bd. 10, S. 54. 1922. Storch, H. H. u. Olson, A. R.: J. of the Am. Chem. Soc. Bd. 45, S. 1605. 1923.

[3]) Zur Besprechung dieser Erscheinungen bemerken wir, daß auch hier keine Vollständigkeit angestrebt wird, sondern daß wir als unsere Aufgabe nur betrachten, die Zusammenhänge dieses Gebietes mit dem uns beschäftigenden Thema aufzuweisen.

chemischen Prozesse und sind ferner nahe verwandt dem Vorgang des Temperaturleuchtens und der Temperaturionisation. Wiederum hat man entsprechend der obigen Einteilung der photochemischen Prozesse auch zwei Klassen der Anregung von Chemiluminiscenz zu unterscheiden.

Die am häufigsten beobachtete ist diejenige Klasse von Vorgängen, an dem außer den reagierenden Atomen oder Molekülen noch ein weiterer Stoßpartner beteiligt ist. Wird dabei die Reaktionswärme des frisch gebildeten Moleküls durch Stoß an andere Moleküle oder Atomsorten übertragen, die dadurch angeregt oder ionisiert werden können, so haben wir die Umkehrung der sensibilisierten photochemischen Reaktion vor uns. Wenn dagegen die Reaktionswärme unter der Einwirkung eines Stoßes zur Anregung des frisch gebildeten Moleküls selbst benutzt wird, so haben wir die Umkehrung der normalen photochemischen Prozesse.

Die zweite Klasse von Chemiluminiscenzen entspricht den photochemischen Prozessen, die in einem Elementarakt verlaufen, hier geht die Molekülbildung selbst (ohne Beteiligung weiterer Stoßpartner) unter Lichtemission vor sich.

Wir bringen zuerst einige Beispiele der ersten Klasse und beschränken uns dabei auf möglichst einfache Fälle.

Eine Elektronenemission fester Körper unter dem Einfluß der Reaktion mit Gasen ist von Haber und Just[1]) unter genau reproduzierbaren einfachen Versuchsbedingungen festgestellt worden. Sie trat auf, wenn Alkaliflächen mit Phosgen oder freien Halogenen reagieren. Die Reaktionswärme, die bei der Bildung des Alkalihalogenids pro Molekül frei wird, ist größer als die Abtrennungsarbeit φ eines Elektrons von der Alkalifläche; da diese Bedingung auch noch erfüllt ist, wenn die Reaktion in Stufen (etwa über das Alkalidichlorid) verläuft, so bietet die Annahme, daß die in der Bildung begriffenen Alkalichloridmoleküle die Wärmetönung an die Metallfläche abführen und dabei in einem Elementarakte Elektronen freimachen können, keine Schwierigkeit. Altbekannt ist ferner die ionisierende Wirkung und das Leuchten, das durch oxydierenden Phosphor hervorgerufen wird. Die nicht genügend sichere Kenntnis der thermischen Daten und der hier auftretenden spektralen Emissionen läßt jedoch bisher wohl keine

[1]) Haber, F. u. Just, G.: Ann. d. Physik Bd. 30, S. 411. 1909; Bd. 36, S. 308. 1911. ZS. f. Elektrochemie Bd. 16, S. 275. 1910.

einfache Analyse dieses Vorgangs zu. Ähnlich liegt es bei dem Leuchten, das bei der Oxydation frischer Alkaliflächen beobachtet ist. Eine genaue spektroskopische Untersuchung dieses Vorgangs dürfte lohnend sein.

Ein weiteres besonders schönes Beispiel von Chemiluminiscenz haben Kautski und Zocher[1]) bei dem Vorgang der Oxydation ungesättigter Siliciumverbindungen gefunden. Dieser Reaktionsprozeß ist einmal durch große Lichtstärke ausgezeichnet und zweitens konnten die Autoren hier zeigen, daß wirklich das noch nicht angegriffene Ausgangsmaterial durch die bei der Reaktion freiwerdende Energie zum Leuchten angeregt wird. Man erhält das gleiche Leuchten auch ohne chemischen Prozeß, wenn das Ausgangsmaterial durch Licht oder durch Elektronenstoß angeregt wird.

Wegen weiterer älterer Beispiele von Chemiluminiscenz, insbesondere im flüssigen Aggregatzustande sei auf die Darstellung von M. Trautz[2]) hingewiesen.

Für Reaktionen im gasförmigen Aggregatzustande hat zuerst Strutt[3]) die durch den aktiven Stickstoff hervorgerufenen Luminiscenzen von Metalldämpfen erklärt, indem er sie als Übertragung der bei der Verbindung von Stickstoffatomen zu Stickstoffmolekülen freiwerdenden Energie auf die Metallatome bei Zusammenstößen deutete. Da Strutt diese Vorstellung später aber wieder fallen ließ, so setzte sie sich damals nicht durch und ist erst von H. Sponer (siehe Kap. VII § 3) neuerdings wieder aufgenommen worden.

Die neuere Entwicklung dieses Gebietes und vor allem der Vergleich der pro neu gebildeten Molekül freiwerdenden Reaktionswärme mit den Anregungsenergien der beobachteten Spektrallinien schließt erst an eine Arbeit von Haber und Zisch[4]) über die Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen an. Diese Autoren studierten besonders die spektrale Emission von Natriumdampf, die durch mit Chlor reagierende Natriumatome angeregt wird. Um die Temperatur des Gasgemisches niedrig zu halten, wurden Natriumdampf und Chlor in geringer Kon-

[1]) Kautsky, H. u. Zocher, H.: ZS. f. Phys. Bd. 9, S. 267. 1922.

[2]) Trautz, M.: ZS. f. Elektrochem. Bd. 53, S. 1. 1905.

[3]) Strutt, R. J.: Proc. Roy. Soc. London A Bd. 85, S. 219. 1911. Fowler, A. u. Strutt, R. J.: ebenda Bd. 85, S. 377. 1911; Bd. 86, S. 105. 1912.

[4]) Haber, F. u. Zisch, W.: Phys. ZS. Bd. 9, S. 302. 1922.

zentration in einer Stickstoffatmosphäre zusammengebracht. Sie blieb so niedrig, daß ein Temperaturleuchten ganz ausgeschlossen war, trotzdem trat eine Emission der *D*-Linien stark auf. Wenn auch (siehe oben) die Primärreaktion zwischen Na und Cl_2 nicht genau bekannt ist, so ist doch aus den Wärmetönungen der Endprodukte zu berechnen, daß jede plausible Primärreaktion genug Energie liefert, um den frisch gebildeten Molekülen zu ermöglichen, bei Zusammenstößen freie Natriumatome anzuregen. Beim Zusammentreffen von Quecksilberdampf und Chlor wird dagegen ein Bandenspektrum (vermutlich des $HgCl_2$) beobachtet, dessen kurzwelligste Frequenz einem wesentlich größeren Quant entspricht, als aus der Wärmetönung sich berechnet. Die Autoren machen die Annahme, daß 2 frisch gebildete $HgCl_2$-Moleküle zusammenstoßen, von denen eines dann im Maximum die doppelte molekulare Wärmetönung zur Anregung verwenden kann. Da in diesem Fall das Reaktionsprodukt selbst zum Leuchten angeregt wird, so entspricht der Vorgang der Umkehrung des normalen photochemischen Effektes. Durch Untersuchung von Kallmann und Fränz[1]), Polanyi und Mitarbeitern[2]) und durch Lialikow und Terenin[3]) sind diese Versuche sehr viel weiter ausgebaut worden. Als wichtigstes Resultat ergab sich, daß Spektrallinien beobachtet wurden, deren Anregungsenergie die Energie der vermuteten Primärprozesse wesentlich überschreiten. Ob man dieses Resultat im Sinne von Haber und Zisch als durch kumulative Effekte hervorgerufen zu erklären hat, oder ob etwa andere Primärreaktionen als die in den Untersuchungen vermuteten, einzusetzen sind, ist noch ungewiß. Ferner ist bemerkenswert, daß Polanyi und seine Mitarbeiter auch ein starkes Leitvermögen beim Zusammenbringen von hochverdünnten Alkalidämpfen und Halogenen gefunden haben. Die Energie für die Ionisierungsprozesse wird ebenfalls durch die Wärmetönung geliefert, der Elementarprozeß steht auch hier noch nicht fest. Jedoch ist daran zu denken, daß eine Auslösung von Elektronen an den Wänden erfolgen könnte, da hier die Abtrennungsarbeit wesentlich kleiner ist. Geht man zu höheren Konzentrationen der reagierenden Stoffe

[1]) Kallmann, H., u. Fränz, H.: Phys. ZS. Bd. 34, S. 924. 1925.

[2]) Beutler, H. u. Polanyi, M.: Naturwiss. Bd. 13, S. 711. 1925. Polanyi, M., Beutler, H. u. v. Boydany: Naturwiss. Bd. 14, S. 164. 1926.

[3]) Lialikow u. Terenin: Naturwiss. Bd. 14, S. 83. 1926.

über, so entstehen die normalen Flammen; daß auch hier Chemiluminiszenzen neben der Temperaturstrahlung eine Rolle spielen, wurde in Kap. V § 2 betont. Näher ist dieser Vorgang in neuerer Zeit von Haber und Mitarbeitern studiert worden.

Verschiedentlich ist in letzter Zeit der Versuch gemacht worden, Wärmetönungen auszurechnen, indem man untersucht, welche Quantensprünge von Atomen, die an der chemischen Reaktion selbst nicht beteiligt sind, durch Zusammenstoß mit den frisch gebildeten Molekülen noch angeregt werden. Erfolgreich ist das Verfahren bisher nur bei den sehr einfachen chemischen Reaktionen: Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus den H-Atomen (Bonhoefer)[1]) und Stickstoffmolekülen aus Atomen (Sponer)[2]) gewesen. Im ersteren Falle ist allerdings auch beobachtet, daß im Quecksilberdampf die Linie 2536,7 A noch angeregt wurde, obgleich die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs sicher kleiner ist als die Anregungsarbeit dieser Linie. Man wird wohl auch hier an kumulative Effekte zu denken haben. In diesem Falle wäre die Lösung die gleiche, die bei den Elektronenstoßversuchen (Niederspannungsbogen) zum Ziel geführt hat, nämlich die Anwendung sehr kleiner Konzentration der reagierenden Moleküle.

Die zweite Klasse der Chemiluminiscenzen, nämlich die Bildung eines Moleküls unter Emission von Strahlung ist noch in keinem Falle mit Sicherheit beobachtet worden. Bei homöopolaren Molekülen sollten insbesondere die Halogene diesen Effekt zeigen können, wenn ein Atom im $2\,P_1$-Zustand mit einem im $2\,P_2$-Zustand befindlichen zusammentrifft. Damit eine genügende Zahl von Atomen im $2\,P_1$-Zustand auftritt, muß die Temperatur hoch sein und es ist daher verständlich, daß es bisher nicht gelungen ist, bei dem Leuchtprozeß von erhitztem Joddampf (der in Kap. V § 2 beschrieben ist) zwischen Chemiluminiscenz und Temperaturleuchten zu unterscheiden; vermutlich ist die Emission durch beide Ursachen hervorgerufen. Eine genauere spektrale Untersuchung könnte hier die Entscheidung bringen, da das Verbindungsleuchten kontinuierliche oder zum mindesten verwaschene Spektren geben muß. Der Grund hierfür liegt darin, daß eine kontinuierliche Reihe von Anfangszuständen existiert,

[1]) Bonhoefer, K. F.: ZS. f. Elektrochem. Bd. 31, S. 521. 1925.
[2]) Sponer, H.: ZS. f. Phys. Bd. 34, S. 622. 1925.

da die Translationsenergie der freien Atome durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz gegeben ist; die Endzustände sind dagegen diskret verteilt, so daß Andeutungen von Struktur zu erwarten sind (siehe S. 253 Anmerkung 1, bzw. ein von O. Oldenberg[1]) in der Jodfluoreszenz untersuchtes Spektrum).

Ferner ist hier das Leuchten zu nennen, das in dichtem bzw. destillierendem Quecksilber bei Anregung mit der Linie 2537 (auch andern in die Absorptionsgebiete des Quecksilberdampfes fallenden Linien, siehe R. W. Wood und St. van der Lingen)[2]) beobachtet wird. Nach Franck und Grotrian[3]) handelt es sich hier um ein Zerfallsleuchten angeregter Hg-Moleküle (also um eine Umkehrung des Bildungsprozesses der angeregten Moleküle durch Lichtabsorption siehe S. 136 und S. 254). Diese Auffassung ist aber bisher noch nicht genug gestützt, um als sicher bezeichnet werden zu können.

Daß eine Vereinigung von positiven und negativen Ionen zu Molekülen unter Ausstrahlung möglich ist, ist evident, aber ebenfalls noch nicht gezeigt. Der Grund liegt darin, daß die Emissionen im Ultraroten liegen müssen, da nach dem Korrespondenzprinzip und auch nach den Erfahrungen bezüglich ultraroter Absorptionsspektren (siehe Kap. VII § 6) die Schwingungsenergie der Ionen gegeneinander durch Lichtemission in einem Elementarakte nur um wenige Schwingungsquanten abnehmen kann und entsprechend auch eine Bildung schwach oder gar nicht schwingender Moleküle aus freien Ionen nur durch eine Reihe aufeinanderfolgender Elementarakte möglich sein wird. Ob eine Bildung heteropolarer Moleküle aus Atomen unter Emission einer ultraroten Strahlung[4]) stattfinden kann, ist ungewiß. Beobachtungen liegen hierüber noch nicht vor.

§ 3. Molekülbildung durch Stöße.

Aus dem Inhalt der vorhergehenden Seiten ist ersichtlich, daß im einzelnen die Deutungen der Resultate der Untersuchungen

[1]) Oldenberg, O.: Z. f. Phys. Bd. 25, S. 136. 1924.

[2]) Wood, R. W. u. Lingen, St. van der: Astroph. J., Bd. 54, S. 149. 1921.

[3]) Franck, J. u. Grotrian, W.: Z. f. Phys. Bd. 4, S. 89. 1921; Zs. f. techn. Phys. Bd. 3, S. 194. 1922.

[4]) Bzw. einer sichtbaren oder ultravioletten, falls ein Sprung eines Elektrons von einem Atom zum andern eintritt.

über Chemiluminiscenz noch viel Schwierigkeiten macht, aber es darf als vollkommen sicher angesehen werden, daß bei den chemischen Reaktionen die Moleküle in statu nascendi Energien besitzen, die die mittlere Temperaturenergie sehr wesentlich überschreiten, und daß diese Energie entweder durch Stöße oder durch direkte Ausstrahlung abgeführt wird. Ohne Energieabgabe durch Strahlung oder durch Stoß kann eine Additionsreaktion der Form

$$A + B = AB$$

im Gaszustande nicht vorkommen. Hierauf hat schon Boltzmann und später Herzfeld hingewiesen. Als Grund wurde angeführt, daß beim Zusammenstoß der Atome A und B, die sich zum Molekül AB zusammenschließen sollen, eine Wärmetönung frei wird, die gleich der Dissoziationsarbeit des Moleküls AB ist. Da außerdem die Atome A und B vor dem Stoß eine Translationsenergie besessen haben, so müßte das Molekül AB eine Energie aufnehmen können, die größer ist als die Dissoziationsenergie; das aber sollte nicht zulässig sein. Also sollte der Zusammenstoß, wenn keine Abfuhr von Energie durch Ausstrahlung möglich ist, nicht zur Molekülbildung führen können, wenn nicht ein Dreierstoß stattfindet, d. h. wenn nicht ein an der Reaktion selbst unbeteiligtes Atom oder Molekül einen Teil des Energieüberschusses als Translationsenergie oder innere Energie aufnimmt. Bei der Verbindung von zwei normalen Atomen gleicher Art zu einem homöopolaren Molekül sollte das Auftreten von Strahlung (beim Zweierstoß) äußerst unwahrscheinlich sein und folglich nur ein Dreierstoß zum Ziel führen. Thermodynamisch ist dieser Prozeß dann die direkte Umkehrung des Dissoziationsprozesses des Moleküls durch Stöße. Vom quantentheoretischen Gesichtspunkte aus kommt man[1]) zum gleichen Resultat, wenn auch mit etwas anderer Begründung. Die Untersuchungen über Anregung der Bandenspektra haben, wie mehrfach erwähnt, gezeigt, daß ein Molekül wesentlich mehr Energie als innere Energie aufnehmen kann als die Dissoziationsenergie, ohne daß es zerfallen muß. Besonders deutlich ist das, wenn die innere Energie in Form von Elektronenanregungsenergie im Molekül vorhanden ist, aber auch Schwingung und Rotation eines Moleküls kann

[1]) Siehe Born, M. u. Franck, J.: Z. f. Phys. Bd. 31, S. 410. 1925.

selbst bei unechter Bindung in Summa einen Betrag an Energie aufnehmen, der größer ist als die Dissoziationsenergie des Moleküls in Atome. Als Grund für die Notwendigkeit der Dreierstöße bei Ausschluß von Strahlung wird man die Tatsache betrachten, daß die Energiezustände des Moleküls gequantelt sind, also bis auf Größen zweiter Ordnung scharf definiert sind. Es können dann nur die seltenen Fälle strahlungslos zu einer Additionsreaktion führen, bei denen die kinetische Energie der sich treffenden Reaktionsteilnehmer und die freiwerdende Wärmetönung sich gerade zu einem der ausgezeichneten Energiebeträge ergänzen, die das fertig gebildete Molekül aufzunehmen vermag. Dreierstöße sind dann bestimmt notwendig zur Bildung von homöopolaren Molekülen (z. B. H_2 und N_2); denn weder der atomare Anfangszustand noch der molekulare Endzustand hat ein elektrisches Moment, so daß ein Grund für Auftreten einer Strahlung nicht abzusehen ist. Die oben verschiedentlich erwähnten Resultate von Wood und Bonhoefer über die Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen, sowie die analogen über das Verhalten des aktiven atomaren Stickstoffs scheinen auch äußerst schwer ohne die Annahme von Dreierstößen erklärbar zu sein.

Austauschreaktionen der Form

$$AB + C = AC + B$$

bedürfen (auch wenn eine Strahlung nicht eintritt) keiner Dreierstöße, da die Überschüsse oder Fehlbeträge des Energievorrates zur Erreichung eines definierten Quantenzustandes in Translationsenergie überführt oder aus ihr entnommen werden können, ohne daß der Impulssatz verletzt wird. Das gleiche gilt natürlich auch für alle an einer festen Wand verlaufenden Reaktionen. Für die Wandkatalyse der Wasserstoffmolekülbildung hat Langmuir gezeigt, daß Vorbedingung hierfür eine Absorption von Wasserstoffatomen an der Wand ist. Ein freies Atom, das dann auf die atomare Schicht von H-Atomen auftrifft, kann sofort ein H_2-Molekül bilden, da die Wand eine kontinuierliche Folge von Energiebeträgen aufzunehmen vermag.

Eine monomolekulare Gasreaktion ohne Strahlung liegt nach den Angaben der Literatur nur beim Zerfall des N_2O_5 vor. Ohne uns das Recht zu nehmen, zu rein chemischen Fragen Stellung zu

nehmen, möchten wir doch der Meinung Ausdruck geben, daß eine weitere Untersuchung dieses Prozesses zeigen wird, daß es sich um einen scheinbar monomolekularen Verlauf dieser Reaktion handelt. Weitere Beispiele von Einwänden gegen die Notwendigkeit der Dreierstöße sind folgende. BODENSTEIN[1]) schließt in einer Untersuchung über Bromwasserstoffbildung, daß Bromatome sich zu Molekeln mit einer kleinen Ausbeute, aber unabhängig vom gesamten Gasdruck (also ohne merklichen Einfluß von Dreierstößen) zu Molekülen zusammenschließen. Wenn es sich hier wirklich um eine Reaktion freier Bromatome und nicht um locker an andere Moleküle gebundene handelt, so wäre daran zu denken, daß hier eine Verbindung von Bromatomen im $2\,P_1$-Zustand mit solchen die, im $2\,P_2$-Zustand sind, eintritt. Dieser Prozeß könnte aber unter Lichtausstrahlung eintreten (siehe S. 299). Die Zahl dieser Vereinigungen würde erfordern, daß etwa jedes 10^3te Bromatom sich im $2\,P_1$-Zustand befindet, was bei diesen Versuchen nach der bekannten Energiedifferenz $2\,P_2 - 2\,P_1$ in Rücksicht auf die Entstehung der Atome durch eine chemische Reaktion nicht unmöglich scheint.

POLANYI und WIGNER[2]) schließen aus den der Lichtstärke der D-Linienemission des Natriums, die angeregt wird durch frisch gebildete NaCl-Moleküle, daß hier die Chemiluminiscenz nicht durch normale Dreierstöße entstehen könne. Man müßte vielmehr annehmen, daß ein Cl-Atom mit einem Natriumatom im Zweierstoß ein stark schwingendes Molekül gäbe, das die Reaktionswärme längere Zeit aufspeichern kann, bis ein Zusammenstoß mit einem andern, z. B. Natriumatom, erfolgte. Die Unschärfe der Quantenzustände wird dabei für die Möglichkeit der Entstehung der Moleküle im Zweierstoß herangezogen. Wir möchten glauben, daß diese viel zu gering ist, um eine merkliche Wahrscheinlichkeit für Molekülbildung im Zweierstoß zu ergeben. Dagegen ist es, was POLANYI und WIGNER auch erwähnen, nicht völlig ausgeschlossen (wenn auch nach unserer Meinung nicht wahrscheinlich, da der Anfangszustand kein elektrisches Moment hat), daß durch einen Ausstrahlungsprozeß der dort betrachteten heteropolaren Moleküle eine Stabilisierung erfolgt. Eine andere Möglichkeit zur Deutung des Resultates könnte wieder darin be-

[1]) BODENSTEIN: Berl. Akad. Ber. Bd. 13, S. 104. 1926.
[2]) POLANYI, M. u. WIGNER, E.: Phys. ZS. Bd. 33, S. 429. 1925.

stehen, daß es sich um eine Reaktion von metastabilen Halogenatomen im $2\,P_1$-Zustand mit Na-Atomen handelt. Das Vorhandensein dieser Zustände ist bei der Versuchsanordnung von Polanyi und Beutler durchaus möglich. Bei dieser Reaktion könnte aber naturgemäß Strahlung emittiert werden. Ein weiteres Eingehen auf die Literatur über Reaktionsgeschwindigkeiten liegt nicht im Rahmen dieses Buches. Wir verweisen, um nur einige wichtige Literatur zu erwähnen, auf die bekannten Arbeiten von Bodenstein, Polanyi, Herzfeld, Kramers und Christiansen, Polanyi, Tolmann und Trautz.

Zum Schluß sei erwähnt, daß Henri[1]) einerseits und Born und Franck[2]) andererseits den Versuch gemacht haben, Molekülen im Zustand der Reaktion besondere Absorptionsspektren zuzuordnen (Moleküle im Zustand der Prädissoziation bei Victor Henry, Quasimoleküle bei Born und Franck). Es scheint jedoch, als ob diese Spektren sich auch erklären lassen, ohne daß neue Hypothesen eingeführt werden, wenn man, wie auf S. 253 u. 300 erwähnt, Übergänge von kontinuierlich verteilten Anfangs- (oder End-) Zuständen zu diskreten End- (oder Anfangs-) Zuständen in Betracht zieht. Die mit diesen Fragen in Beziehung gebrachte Frage nach der Dauer der Quantelung ist somit als noch nicht gelöst zu betrachten.

---

[1]) Henri, Victor: a. a. O. Fußnote 1, S. 295.
[2]) Born u. Franck: a. a. O. Fußnote 1, S. 301.

Namenverzeichnis.

Åkesson 24, 27, 179, 180.
Angerer 166, 279, 280.
Anslow 186.
Arrhenius 195.
Auger 216.

Back 113, 116, 117.
Bahr 188, 189.
Bailey 27, 123.
Balmer 115.
Bär 81.
Bartels 203, 204.
Barton 164.
Baerwald 35.
Bates 292.
Bayer 34, 57, 82.
Beals 165.
Bechert 166.
Becker 197.
Benade 41, 48, 49.
Beutler 298, 304.
Bevan 124, 125, 203.
Birge 247, 256, 267, 269, 273, 283.
Bishop 138, 266, 269, 274.
Biyl 84.
Blackett 174, 260ff.
Bloch 144, 269.
Bodenstein 303, 304.
Bohr 1, 2, 4, 5, 10, 19, 31, 106, 108, 110, 129, 169, 207, 218, 219, 221, 241, 246.
Bonhoeffer 259, 272, 291, 294, 299.
Bormann 281.
Born 7, 8, 13, 30, 253, 278, 280, 281, 301, 304.
Bothe 10, 28.
Boucher 266, 269, 274, 286.
Bowen 111, 132, 146, 148, 149.
Bogdany 298.
Brackett 115.
Brandt 269, 270.
Bredig 257, 263ff.
Brode 21, 23, 24, 27.
Brose 28.
Buch-Andersen 295.
Burger 117.

Campetti 127.
Cario 217, 221, 227, 237, 291.
Caroll 144.
Catalan 165.
Chenault 125, 140, 142, 152, 153.
Child 99.
Christiansen 304.
Compton, A. H. 10, 41, 48, 49, 56, 79, 80.
Compton, K. T. 80, 81, 91, 92, 115, 118, 123, 140, 156, 157, 186, 202, 234, 263, 266, 271, 277, 287, 292.
Coster 110.

Dahmen 131.
Datta, S. 124.
Datta, G. L. 243, 244.
Davies 91, 118, 120, 123, 162, 163, 188, 189, 262, 266.
Davis 84, 90, 138, 266.
Debye 11, 32, 245, 247.
Dejardin 67, 161, 162, 163, 164.
Dember 82.
Dempster 103, 189, 201, 202, 233, 234, 257.
Dickinson 292.
Dinkelacker 203.
Dirac 13, 212.
Dixon 266, 274, 277, 286.

Dobbie 136.
Domcke 273.
Donat 227, 229, 230.
Dorgelo 159, 206, 235, 237.
Dreblow 130.
Duffendack 80, 154, 266, 268, 278.
Duncan 268, 269.
Dunoyer 220.
Dushman 187.
Dymond 86, 156, 180, 181, 198, 253, 276.

Ebert 198.
Eckart 80, 81, 234.
Eddington 196.
Edwards 136.
Eggert 195, 196, 198.
Ehrenfest 2, 9, 171.
Einsporn 69, 72, 86, 87.
Einstein 4, 5, 9, 10, 52, 171, 199, 212, 213, 219.
Eldridge 97, 139, 140, 178.
Ellet 208, 240.
Ellis 216.
Epstein 2, 10.

Fajans 280.
Fermi 197, 210.
Fokker 44.
Foote 76, 84, 96, 125, 127, 128, 131, 132, 137, 138, 141, 145, 151ff., 266, 269, 274, 277, 286.
Försterling 117.
Fortrat 123.
Found 123, 138, 157, 162, 187, 266, 269, 278.
Fowler, A. 148, 150, 152.
Fowler, R. H. 6, 196, 212.
Fox 136.
Franck 6, 17, 33, 35, 43, 55, 66, 72, 75, 76, 83, 84, 86, 89, 95, 118, 119, 121, 123, 136, 156, 179, 188, 189, 218, 221, 227, 237, 252, 253, 260, 261, 263, 264, 266, 267, 279, 291, 300, 301, 304.
Frayne 144.
Fränz 298.
Füchtbauer 137, 179, 203, 204, 205, 207, 219, 231, 273.

Gaviola 243.
Gehlhoff 67.
Gehrcke 94, 176, 182, 262.
Gerlach 129, 130, 149, 150, 166, 193, 279, 281.
Gibson 197.
Giddings 138.
Gieseler 150, 166.
Glockler 126, 262, 266.
Gosh 124.
Gossling 77, 123, 138, 269.
Götze 142.
Goucher 58, 84, 90, 138, 266, 269.
Goudsmit 6, 107, 112, 116, 160, 165.
Gromann 279.
Groot 160.
Grotrian 99, 130, 136, 144, 150, 151, 153, 158, 166, 300.
Gudden 293.
Gunnayya 124, 144.
Guthrie 136, 139, 146.
Gyulai 293.

Haber, 280, 296, 297, 299.
Hagenow 97, 98, 128, 129.
Halban 276.
Hanle 208, 241.
Hansen 116, 117.
Harrison 124, 125, 205.
Hayner 238, 239.
Heisenberg 6, 8, 11, 12, 13, 107, 113, 157, 171, 203, 241, 243, 278.
Hemsalech 198.
Henderson 137.
Henri 247, 253, 295, 304.
Hertz 17, 24, 27, 33, 35, 38, 41, 42, 43, 44, 49, 50, 57, 58, 65, 66, 75, 76, 78, 79, 83, 89, 95, 97, 98, 100, 101, 121, 125, 159, 160, 161, 162, 177, 178, 179, 180, 270.
Herzfeld 197, 301, 304.
Heurlinger 267.
Hofmann 203.
Hogness 257, 263, 264, 265, 271, 275.
Holm 273.

Holst 180, 191, 212, 213.
Holstmark 125, 226.
Hönl 6.
Hopfield 154, 155, 261.
Horton 84, 91, 118, 120, 123, 162, 163, 164, 188, 189, 262, 266.
Hughes, 97, 98, 128, 129, 184, 186, 258, 266, 267, 274, 277, 286.
Hund 30, 149, 150, 152, 160, 165, 167, 247, 256, 278, 283, 292.
Huthsteiner 154.

Imer 205.
Ingersoll 167.
Ireton, 137, 194.
Isnardi 258, 267.

Jesse 186.
Johansson 267.
Johnson 287.
Joos 166, 189, 203, 248.
Jordan 7, 8, 9, 13, 30, 107, 159, 161, 213, 246.
Just 296.

Kadow 275.
Kallmann 257, 263, 264, 265, 298.
Kannenstine 233, 234, 235.
Kautsky 297.
Kayser 198.
Kemble 6, 286.
Kerschbaum 201.
Keussler 258.
Keys 137.
Kiess 152, 165.
Kimura 251, 252.
King 198.
Kingdon 56, 57.
Klein 184, 186, 211, 220.
Kloppers 58, 162.
Knipping 6, 75, 84, 89, 118, 119, 121, 123, 257, 284, 286.
Knudsen-Kiess 165.
Kohn 193.
Kondratjeff 285.
Konen 198.
Kopfermann 151, 153, 227.
Kornfeld 278.
Koernicke 136.
Kossel 106, 112, 185, 278.
Kramers 6, 7, 8, 10, 11, 29, 30, 171, 203, 207, 212, 304.
Kratzer 247, 248, 249, 273.
Kronig 6.
Krüger 266.
Kuhn, H. 275.
Kuhn W. 203.
Kulenkampf 189.
Kunz 125.
Kurth 139, 266.
Kwei 266.

Ladenburg 6, 112, 193, 195, 203.
Landé 13, 106, 107, 111, 112, 113, 156, 157, 158, 210.
Lang 148.
Langmuir 56, 57, 60, 79, 214, 215, 258, 271, 278, 302.
Laporte 154, 165, 166.
Lau 261.
Laue 81, 196.
Lawrence 126.
Leifson 261, 267, 273.
Lenard 1, 15, 16, 17, 21, 22, 28, 81, 82, 83, 84, 89, 91, 94, 182, 185, 189, 195.
Lenz 250, 251.
Lewis 272, 278.
Lialikow 298.
Lilienfeld 67.
Lingen 136, 137, 300.
Lindau 267.
Lockrow 274.
London 6.
Loomis 248.
Lorentz 219.
Loria 227, 229, 230, 238.
Love 163.
Ludlam 280.
Lunn 207, 263, 264, 265, 271, 275.
Lyman 89, 115, 118, 120, 121, 148, 159, 160, 162, 266, 267.

Mackay 92, 123, 266, 269, 274, 277, 284, 286.
McLay 130, 150.

McLennan, J. C. 79, 130, 136, 137, 144, 146, 150, 152, 194, 276.
Malinowski 222.
Mannkopf 223.
Marshall 233, 234, 235, 292.
Marx 195.
Maxwell 15, 55, 191, 211, 213, 214, 215, 300, 303.
Mayer, Fr. 83, 186.
Mayer, H. F. 16ff., 21, 22, 27, 179, 180.
Mecke 207, 247, 256, 275, 283.
Meggers 96, 128, 131, 137, 141, 165, 166.
Meissner 159, 160, 234, 235.
Meitner 216.
Mensing 13, 226.
Merton 67, 258, 271.
Metcalfe 139.
Meyer 81, 292.
Mierdel 182.
Millikan 111, 132, 146, 147, 148, 149.
Milne 196, 212.
Minkowski 23, 24, 25, 27, 28, 203, 204, 208.
Mitchell 292, 293.
Mohler, 76, 84, 95, 96, 125, 127, 131, 132, 133, 134, 137, 138, 141, 145, 151, 152, 153, 154, 220, 263, 266, 269, 274, 277, 284, 285, 286, 287.
Moore 165.
Morand 134.
Moreau 195.
Moseley 106.
Müller, A. 279, 280.
Müller, F. H. 194.
Mulliken, R. J. 248, 249, 256, 282, 283.

Narayan 124, 136, 144, 151, 153.
Nernst 294.
Newman 129.
Nicholson 67, 258.
Niessen 7, 265.
Nissen 131.
Noddack 294.
Nordheim 245.
Noyes 197, 278.

Oldenberg 276, 279, 280, 300.
Olmstead 92, 115, 266.
Olson 262, 266, 295.
Ornstein 117.
Orthmann 230.
Oseen 167.
Osterhus 180, 191, 212, 213.

Paschen 67, 113, 115, 116, 117, 118, 121, 146, 148, 155, 157, 158, 161, 175, 220, 234.
Paton 148.
Pauli 13, 107, 113, 123, 149, 171, 208, 265.
Pavlov 140, 188, 189.
Pilley 271.
Placinteanu 125.
Planck 1, 2, 7, 9, 197, 210.
Pohl 293.
Polanyi 298, 303, 304.
Power 137, 144.
Pringsheim, E. 192, 193, 197, 198.
Pringsheim, P. 217, 230, 243, 275.

Quarrie 144, 150.

Ramage 137.
Ramsauer 17, 18, 19, 21, 23, 24, 25, 26, 42, 48.
Randall 130.
Rao 136, 144, 151, 153.
Rasetti 210.
Rau 94, 95, 182.
Rayleigh 272.
Reiche 6, 119.
Reinheimer 131.
Ribbeck 164.
Richardson 54.
Rideal 292.
Ritz 5, 12.
Robinson 21.
Rognley 127, 153.
Rose 163.
Rosseland 211, 216, 220.
Rouse 138.

Ruark 140, 142, 145, 152, 153.
Rump 137, 222.
Runge 175.
Rusch 22, 23.
Russell 6, 107, 109, 113, 142, 148.
Rutherford 1, 28, 86.
Rydberg 11, 142.

Saha 148, 196, 297.
Salis 140, 142.
Saltmarsch 148, 149, 152.
Samuel 125.
Saunders 107, 109, 113, 136, 142, 159, 160, 163.
Sawyer 148.
Scharp de Visser 162.
Schell 203.
Schmidt 193.
Schrödinger 13, 108.
Schüler 99, 133, 134, 262
Schumann, E. 181.
Schumann, V. 261.
Schütz 242.
Schwarzschild 2, 10.
Seeliger 28, 94, 176, 181, 182, 183.
Semenoff 285.
Senftleben 193, 195, 291.
Shawer 150, 163.
Shenstone 127, 150.
Siedentopf 276.
Simeon 130.
Skinner 28.
Slater 10, 116, 117, 124, 205, 207.
Smekal 8, 171, 203.
Smith, A. W. 144.
Smith, J. D. M. 107, 112, 113.
Smithels 198.
Smyth 103, 105, 141, 156, 157, 164, 213, 214, 257, 269ff., 274, 277, 285.
Sommer 131, 157, 165, 166.
Sommerfeld 6, 10, 11, 13, 106, 109, 110, 111, 113, 117, 135, 247.
Spanner 56.
Speas 200, 219.
Sponer 23, 24, 25, 26, 150, 151, 177, 179, 268, 270, 272, 273, 274, 299.
Stark 81, 94, 182.
Stead 77, 123, 138, 269.
Steiner 294.
Stern 6, 129, 166, 200, 218, 219, 291.
Steubing 137.
Stimson 76, 151, 152.
Stoner 107, 112, 113, 129.
Storch 295.
Streubing 279.
Strutt 221, 272, 297.
Stuart 223.
Stücklen 130, 136.
Sur 124, 152.

Tate 76, 127, 138, 189.
Taylor 292.
Terenin 137, 144, 151, 153, 298.
Thomson, A. 137, 144, 194.
Thomson, J. J. 81.
Thorsen 130, 150, 151.
Tiede 273.
Tolmann 204, 205, 304.
Townsend 27, 81.
Trautz 297, 304.
Trumpy 205, 206.
Turner 140, 276, 292.

Uhlenbeck 107, 112, 116.
Unsöld 117.
Urey 197.

Venkatesachar 139.
Vleck 7, 8.
Volmer 6, 200, 218, 219, 291.
Voorchuis 186.

Waals 253, 294.
Walters 166.
Warburg 290, 294.
Watteville 137.
Webb 238.
Wehnelt 56.
Weigert 291.
Wentzel 13, 28, 29, 142.
Werner 133.
West 280.
Wien 101, 200, 270.

Wiener 13.
Wigner 303.
Williamson 57, 65, 70, 71, 125, 127, 179.
Wilson 195, 197.
Winans 227, 231.
Witmer 266, 267, 270.
Wohl 275.
Wolf 99, 262.
Wood 123, 125, 136, 137, 139, 146, 200, 208, 217, 218, 219, 220, 222, 223, 230, 231, 232, 240, 242, 251, 252, 259, 272, 276, 300.

Yav 123.
Young 136, 150.

Zisch 297.
Zocher 297.
Zumstein 130, 150, 151, 166.
Zwicky 31.

Sachverzeichnis.

Abschirmungsdubletts 111.
Absorption von Kathodenstrahlen 16.
— von Licht 6, 7, 8, 171, 202.
Adiabatische Änderung 2.
Additionsreaktion 301.
Äquipotentialkathode 58.
Alkalien (und Cu, Ag, Au), kritische Potentiale 123.
Anregung 5.
Anregungsspannung 83.
— von Funkenlinien 100.
— Meßmethode von Franck und Hertz 63.
— Meßmethode von Hertz 73.
— Meßmethode von Lenard und Abänderungen 82ff.
Ausbeute von Quantensprüngen bei Elektronenstößen 168.
Austauschreaktion 302.
Auswahlregeln 108, 109.
— beim H-Atom 116.
azimutale Quantenzahl 11.

Balmerserie 115.
Balmerlinien, Anregung durch Elektronenstoß 115, 260.
Bandengruppe 250.
Bandenkonvergenz 254.
Bandenkopf 250.
Bandensystem 250.
Besetzungszahlen, im periodischen System 112.
Bewegung langsamer Elektronen 44.
blaue Spektren der schweren Edelgase 162.
Brennspannung eines Lichtbogens 79.

Chemiluminiszenz 295.
Chemische Reaktionen 287.

Depolarisation von Fluoreszenzlicht durch Stöße 240.
Diffusion von langsamen Elektronen 46.
— von Kathodenstrahlen 16.
Dispersion 6, 7, 8, 202.
Dipolmoment, elektrisches 4, 170.
Drahtnetze 62.
Dreierstoß 301.
Dubletterme 109.

Edelgase, kritische Potentiale der Atome 157.
— Wirkungsquerschnitt 19.
Einlinienspektrum 236.
Elektronenaffinität 33, 213, 279ff.
Elektronenquellen 52.
Ellipsenbewegung 10.
e/m-Bestimmung von Ionen 102.
Energiesatz 10.

Energieverlust, beim elastischen Stoß 37.
Entartung 2, 9.
Erdalkalien (und Cd, Zn, Hg), kritische Potentiale 134.

Flamme 193.
Flammenleitung 195.
Fluoreszenz 137, 240, 217.
Fortschreitungsgeschwindigkeit von Elektronen 46.
Freie Weglänge von Elektronen 15.
Frequenzbedingung 4, 5, 106.

Glühelektronen 54.

Halbweite von Spektrallinien 207.
Halogene, kritische Potentiale der. Atome 155.
— kritische Potentiale der Moleküle 275.
Halogenwasserstoffe, kritische Potentiale 284.
Hauptquantenzahl 11.
Helium, kritische Potentiale 117.
Heteropolare Moleküle 278.
Hyperbelbewegung 11.

Innere Quantenzahl 109.
Impulsmoment von Atomen 109.
Ionenstöße 188.
Ionisierung 5.
Ionisierungsspannung, ältere Bestimmung 81.
— Bestimmung durch Messung des Primärstromes 75.
— Meßmethode von Hertz 78.

Kohlenstoffgruppe, kritische Potentiale 149.
Kombinationsprinzip 5.
Komplexe Spektren 164.
Kontinuierliches Spektrum 5, 29, 125, 254.
Korrespondenzprinzip 5.
Kritische Potentiale von Alkalien (und Cu, Ag, Au) 123.
— — von Atomen 106.
Kritische Potentiale von Atomen der Stickstoffgruppe 152.
— — von Atomen der Sauerstoffgruppe 154.
— — der Borgruppe 143.
— — von Erdalkalien (und Zn, Cd, Hg) 134.
— — von schweren Edelgasen 157.
— — von Halogenatomen 155.
— — von Halogenmolekülen 275.
— — von Halogenwasserstoffen 284.
— — von Helium 117.
— — Meßmethoden 51.
— — von Molekülen 247.
— — von mehratomigen Molekülen 286.
— — von Sauerstoffmolekülen 273.
— — von Stickstoffmolekülen 267.
— — von Wasserstoffatomen 115.
— — von Wasserstoffmolekülen 256.

Larmorpräzession 11.
Lebensdauer 200.
— metastabiler Zustände 232.
Lenardmethode 84.
Lichtanregung durch Elektronenstoß 93, 128.
Lichtelektrischer Effekt 52.
Lichtquant 4.
Linienbreite 208.
Linienverbreiterung 226.
Lymanserie 115.

Magnetisches Moment des Elektrons 107.
Magnetische Quantenzahl 11, 110.
Mehrfach ionisierte Atome 146.
— periodische Bewegung 1.
Metastabile Terme bei Erdalkalien 135.
Metastabiler Term bei Helium 119.
Metastabile Terme bei den schweren Edelgasen 159.
Metastabile Zustände 6, 232.
Metastabiler Zustand beim H-Atom 116.

Metastabiler Zustand in der Borgruppe 144.
Metastabile Zustände bei Halogenatomen 155, 275.
Moleküle, kritische Potentiale von 247.
Molekülbildung durch Stöße 300.

Natürliche Lebensdauer 199.

Oxydkathoden 56.

Paulisches Prinzip 113.
Photochemie 288.
Polarisation 208.
— Bedeutung für den Wirkungsquerschnitt 31.
Potentialgefälle von Glühkathoden 57.

Quadrupolmoment 124, 170.
Quantenmechanik 11, 12, 13.
Quantenzahlen 3, 11, 248. 249.

Raumladungen 59, 70, 96.
Reflexion von Elektronen, Deutung nach Debye 32.
— langsamer Elektronen 33.
Relativistische Dubletts 111.
Resonanzlinie bei den Alkalien 126.
— bei schweren Edelgasen 162.
— bei Erdalkalien 135.
— beim Helium 118.
Resonanzserien 218.
Richtungsquantelung 11, 208.
Röntgenterme 110.

Sättigungsstrom 54.
Sahasche Formel 196.
Sauerstoffgruppe, kritische Potentiale der Atome 154.
Schwingungsenergie von Molekülen, Änderung bei Quantensprüngen 252.
Sensibilisierte Fluoreszenz 227.
Spontane Quantensprünge 199.
Stationärer Zustand 3.
Statistische Gewichte 9, 110.
Stickstoffgruppe, Kritische Potentiale der Atome 152.
Stickstoffmoleküle, kritische Potentiale 267.
Stöße zweiter Art 210, 213, 216.
Stoßdämpfung 226.
Stoßquerschnitt 16.
Strahlungsformel, Plancksche 8, 9.
Strahlungsdämpfung 206.

Term 5.
Temperaturbewegung 191.
Temperaturionisation 191.
Temperaturklassen 198.
Temperaturleuchten 192, 197.

Übergangswahrscheinlichkeiten 6, 205.
Übergangswahrscheinlichkeit bei Atomstößen 244.
Unelastische Stöße 40, 51.
Unterscheidung von Anregung und Ionisierung 89.

Verweilzeit 200.
Voltgeschwindigkeit 14.

Wahrscheinlichkeit der Anregung durch Elektronenstoß 168.
— der Ionisierung durch Elektronenstoß 183.
Wandladungen 62.
Wasserstoff, kritische Potentiale des Atoms 115.
Wasserstoffmoleküle, kritische Potentiale 256.
Wiedervereinigungsleuchten 98, 183.
Wirkungsquantum 3.
Wirkungsvariabeln 2.
Wirkungsquerschnitt 16.
— theoretische Deutung 28.

Zerstreuung von Licht 6, 7, 8, 171.

Druck von Oscar Brandstetter in Leipzig.

Struktur der Materie

in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von

Dr. M. Born und **Dr. J. Franck**

Professor, Direktor des Instituts für Theoretische Physik der Universität Göttingen

Professor, Direktor des zweiten Physikalischen Instituts der Universität Göttingen

Erster Band: **Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien.** Von Dr. **E. Back,** Privatdozent für Experimentalphysik in Tübingen, und Prof. Dr. **A. Landé,** a. o. Professor für Theoretische Physik in Tübingen. Mit 25 Textabbildungen und 2 Tafeln. XII, 214 Seiten. 1925. RM 14.40; gebunden RM 15.90

Zweiter Band: **Vorlesungen über Atommechanik.** Von Dr. **Max Born,** Professor, Direktor des Instituts für Theoretische Physik der Universität Göttingen. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. **Friedrich Hund,** Assistent am Physikalischen Institut in Göttingen. Erster Band. Mit 43 Abbildungen. X, 358 Seiten. 1925. RM 15.—; gebunden RM 16.50

Weiter werden in dieser Sammlung erscheinen:

Strahlungsmessungen. Von Professor Dr. W. Gerlach-Tübingen.

Graphische Darstellung der Spektren. Von Privatdozent Dr. W. Grotrian-Potsdam und Geheimrat Professor Dr. C. Runge-Göttingen.

Lichtelektrizität. Von Privatdozent Dr. B. Gudden-Göttingen.

Die Bedeutung der Radioaktivität für die verschiedenen Gebiete der Naturwissenschaften. Von Professor Dr. O. Hahn-Berlin.

Atombau und chemische Kräfte. Von Professor Dr. W. Kossel-Kiel.

Bandenspektra. Von Professor Dr. A. Kratzer-Münster.

Starkeffekt. Von Professor Dr. R. Ladenburg-Berlin.

Kern-Physik. Von Professor Dr. Lise Meitner-Berlin.

Kristallstruktur. Von Professor Dr. P. Niggli-Zürich und Professor Dr. P. Scherrer-Zürich.

Periodisches System und Isotopie. Von Professor Dr. F. Paneth-Berlin.

Das ultrarote Spektrum. Von Professor Dr. C. Schaefer-Marburg.

Vakuumspektroskopie. Von Dr. Herta Sponer-Göttingen.

Atomtheorie der Gase und Flüssigkeiten. Von Privatdozent Dr. R. Fürth-Prag.

Linienspektra und periodisches System der Elemente. Von Privatdozent Dr. F. Hund-Göttingen.

Probleme der Atomdynamik. Erster Teil: **Die Struktur des Atoms.** Zweiter Teil: **Die Gittertheorie des festen Zustandes.** 30 Vorlesungen, gehalten im Wintersemester 1925/26 am Massachusetts Institute of Technology. Von Dr. **Max Born,** Professor, Direktor des Instituts für Theoret. Physik der Universität Göttingen. Mit 42 Abbildungen und 1 Tafel. VIII, 184 Seiten. 1926. RM 10.50; gebunden RM 12.—

Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente. Nach Wellenlänge geordnet. Von **H. Kayser,** Geheimer Regierungsrat, Professor der Physik an der Universität Bonn. VIII, 198 Seiten. 1926. Gebunden RM 24.—

Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung. Von **Fritz Reiche.** Zweite Auflage. In Vorbereitung.

Handbuch der Physik

Unter redaktioneller Mitwirkung von

R. Grammel-Stuttgart, **F. Henning**-Berlin, **H. Konen**-Bonn, **H. Thirring**-Wien, **F. Trendelenburg**-Berlin, **W. Westphal**-Berlin

Herausgegeben von

H. Geiger und Karl Scheel

Fertig liegen vor:

Band X: **Thermische Eigenschaften der Stoffe.** Bearbeitet von C. Drucker, E. Grüneisen, Ph. Kohnstamm, F. Körber, K. Scheel, E. Schrödinger, F. Simon, J. D. van der Waals jr. Redigiert von F. Henning. Mit 207 Abbildungen. VIII, 486 Seiten. 1926. RM 35.40; gebunden RM 37.50

Band XI: **Anwendung der Thermodynamik.** Bearbeitet von E. Freundlich, W. Jaeger, M. Jakob, W. Meißner, O. Meyerhof, C. Müller, K. Neumann, M. Robitzsch, A. Wegener. Redigiert von F. Henning. Mit 198 Textabbildungen. VIII, 454 Seiten. 1926. RM 34.50; gebunden RM 37.20

Band XXII: **Elektronen. Atome. Moleküle.** Bearbeitet von W. Bothe, W. Gerlach, H. G. Grimm, O. Hahn, K. F. Herzfeld, G. Kirsch, L. Meitner, St. Meyer, F. Paneth, H. Pettersson, K. Philipp, K. Przibram. Redigiert von H. Geiger. Mit 148 Abbildungen. VIII, 568 Seiten. 1926. RM 42.—; gebunden RM 44.70

Band XXIII: **Quanten.** Bearbeitet von W. Bothe, J. Franck, P. Jordan, H. Kulenkampff, R. Ladenburg, W. Noddack, W. Pauli, P. Pringsheim. Redigiert von H. Geiger. Mit 225 Abbildungen. X, 782 Seiten. 1926. RM 57.—; gebunden RM 59.70

Demnächst gelangen zur Ausgabe:

Band I: **Geschichte der Physik - Vorlesungstechnik.** Redigiert von Karl Scheel. Mit etwa 60 Abbildungen, etwa 320 Seiten. Etwa RM 23.—; gebunden etwa RM 25.—

Band II: **Elementare Einheiten und ihre Messung.** Redigiert von Karl Scheel. Mit etwa 160 Abbildungen, etwa 380 Seiten. Etwa RM 29.—; gebunden etwa RM 31.—

Jeder Band ist einzeln käuflich.

In Vorbereitung befinden sich:

Band III: Mathematische Hilfsmittel in der Physik.
Band IV: Allgemeine Grundlagen der Physik.
Band V: Grundlagen der Mechanik. Mechanik der Punkte und starren Körper.
Band VI: Mechanik der elastischen Körper.
Band VII: Mechanik der flüssigen und gasförmigen Körper.
Band VIII: Akustik.
Band IX: Theorien der Wärme.
Band XII: Theorien der Elektrizität und des Magnetismus. Elektrostatik.
Band XIII: Elektrizitätsbewegung in festen und flüssigen Körpern.
Band XIV: Elektrizitätsbewegung in Gasen.
Band XV: Magnetismus. Elektromagnetisches Feld.
Band XVI: Apparate und Meßmethoden für Elektrizität und Magnetismus.
Band XVII: Elektrotechnik.
Band XVIII: Geometrische Optik. Opt. Konstante. Opt. Instrumente.
Band XIX: Herstellung und Messung des Lichtes.
Band XX: Natur des Lichtes.
Band XXI: Licht und Materie.
Band XXIV: Negative und positive Strahlen. Zusammenhängende Materie.

54363

QC
173
.F7

Franck, James

Anregung von quantensprüngen
durch stösse.

4 11 81

DATE | ISSUED TO

54363